



VYUŽITÍ UHLÍKOVÝCH NANOČÁSTIC Z RECYKLOVANÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN PRO SNÍŽENÍ PÓROVITOSTI C-C KOMPOZITŮ

Diplomová práce

Studijní program: N3106 – Textilní inženýrství
Studijní obor: 3106T007 – Textilní materiálové inženýrství
Autor práce: **Martin Müller**
Vedoucí práce: Ing. Blanka Tomková, Ph.D.





USE OF CARBON NANOPARTICLES FROM RECYCLED CARBON FIBER FOR DECREASE IN THE POROSITY OF THE C/C COMPOSITES

Diploma thesis

Study programme: N3106 – Textile Engineering

Study branch: 3106T007 – Textile and material engineering, textile material engineering

Author: **Martin Müller**

Supervisor: Ing. Blanka Tomková, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Müller**
Osobní číslo: **T11000011**
Studijní program: **N3106 Textilní inženýrství**
Studijní obor: **Textilní materiálové inženýrství**
Název tématu: **Využití uhlíkových nanočástic z recyklovaných uhlíkových vláken pro snížení pórovitosti C-C kompozitů**
Zadávající katedra: **Katedra materiálového inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte literární rešerši k problematice pórovitosti kompozitů uhlík-uhlík, připravených pyrolýzou polymerních prekurzorů, a metodám jejich densifikace.
2. Analyzujte možnosti densifikace uhlíkové matrice pomocí uhlíkových nanočástic.
3. Specifikujte podmínky využití uhlíkových nanočástic připravených mletím recyklovaných uhlíkových vláken pro densifikaci uhlíkové matrice. Určete, zda je teoretický předpoklad, že se při použití tohoto typu částic sníží pórovitost kompozitů uhlík-uhlík.
4. Navrhněte vhodnou metodiku pro ověření teoretických předpokladů a proveďte experiment na vybraných materiálech.
5. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

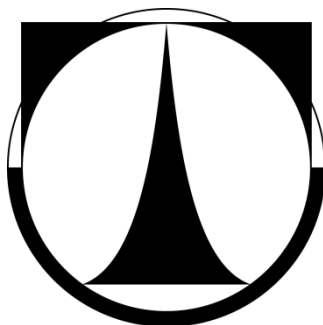
Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA TEXTILNÍ

Studijní program: Textilní inženýrství (N3106)

Studijní obor: 3106T007

Textilní materiálové inženýrství

VYUŽITÍ UHLÍKOVÝCH NANOČÁSTIC Z RECYKLOVANÝCH UHLÍKOVÝCH VLÁKEN PRO SNÍŽENÍ PÓROVITOSTI C/C KOMPOZITŮ

USE OF CARBON NANOPARTICLES FROM RECYCLED CARBON FIBER FOR DECREASE IN THE POROSITY OF THE C/C COMPOSITES

Martin Müller

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Blanka Tomková, Ph.D.

Konzultant:

Ing. Miroslava Maršálková, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran: 60

Počet obrázků: 43

Počet tabulek: 10

Počet příloh: 7

V Liberci 6. 1. 2014

P R O H L Á Š E N Í

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum: 6. 1. 2014

Podpis:

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval především *Ing. Blance Tomkové, Ph.D.* za odborné vedení mé diplomové práce, za cenné rady a pomoc, připomínky, ochotu a trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat své konzultantce *Ing. Miroslavě Maršálkové, Ph.D.* za technickou pomoc, psaní této práce a v neposlední řadě za její cenné rady.

Poděkování dále náleží *Ing. Janě Grabmüllerové* a *Ing. Jitce Novákové* za pomoc na elektronové rastrovací a konfokální mikroskopii v laboratořích na Katedře materiálového inženýrství.

Dále děkuji *Ing. Evě Košťákové, Ph.D.* a *Ing. Denise Zálešákové* za pomoc při karbonizaci materiálu, panu *prof. Ing. Jakubu Wienerovi Ph.D.* za poskytnuté rady i literaturu z oblasti chemie, panu *Ing. Janu Grégrovi* a *Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D.*, kteří mi ochotně pomáhali při přípravě i syntéze fenolického rezolu a odborně radili v průběhu celé práce a panu *PhDr. Bořivoji Jodasovi, Ph.D.* za pomoc při hledání vhodných pryskyřic.

Na závěr bych chtěl také poděkovat své rodině za psychickou podporu a materiální pomoc, kterou mi během mého studia věnovali, a bez kterých by tato práce nikdy nevznikla. Také děkuji své přítelkyni *Tereze Johnové* a její rodině za podporu při psaní práce.

Martin Müller

Anotace

Tato práce se zabývá možnostmi využití recyklovaných uhlíkových vláken jako nosičů nových vrstev krystalického uhlíku v matrici z fenolického rezolu, využívané jako prekurzor uhlíkové matrice v kompozitu uhlík/uhlík (C/C kompozitu).

V teoretické části jsou shrnuty dosavadní poznatky a metody, používané při densifikaci uhlíkových matic. Dále je popsána výroba a struktura C/C kompozitů.

Úkolem praktické části je zjistit, zda a za jakých podmínek dojde ke snížení pórovitosti kompozitního materiálu přidáním mletých uhlíkových nanovláken do fenolického prekurzoru uhlíkové matrice, což vede ke zlepšení termomechanických vlastností těchto materiálů.

Annotation

Main task of the thesis is analysis of recycled carbon fibers application for creation of new layers of crystalline carbon in phenolic resin used as a matrix precursor for carbon-carbon (C/C) composites.

The theoretical part summarizes present knowledge of densification methods applied in carbon matrices. It is followed by general description of manufacturing and, structure of C/C composites.

The experimental part focused on finding out, if milled carbon nanofibers may influence porosity reduction in composite material that gives improvement to thermomechanical properties of the composite. Detailed description of the process conditions is included.

Klíčová slova

C/C kompozit

Pórovitost

Densifikace

Karbonizace

Nanočástice uhlíku

Syntéza fenolického rezolu

Key words

C/C composite

Porosity

Densification

Carbonization

Carbon nanoparticles

Synthesis of phenolic resole

Obsah

1	Seznam použitých zkratk a symbolů	10
2	Úvod	12
TEORETICKÁ ČÁST		13
3	Kompozitní materiály	13
3.1	Kompozity z uhlíkových vláken.....	13
3.2	Současný vývoj.....	14
4	C/C kompozity.....	15
4.1	Struktura	16
4.1.1	C/C kompozity na bázi pryskyřic	17
4.1.2	C/C kompozity na bázi smol.....	17
4.2	Pórovitost.....	18
4.2.1	Klasifikace defektů	20
4.3	Uhlík a jeho vlastnosti	22
4.3.1	Modifikace	23
4.3.1.1	Diamant	23
4.3.1.2	Skelný uhlík.....	24
4.3.1.3	Polykrystalický grafit	25
4.3.1.4	Turbostratický uhlík	26
4.3.1.5	Fullereny	26
5	Uhlíková vlákna.....	27
5.1	Výroba	28
5.1.1	Výrobní postup	28
5.2	Struktura příčných řezů	32
5.3	Tvary příčných řezů.....	32
5.4	Mikropórovitost a struktura povrchu	34
5.5	Úpravy povrchu	35
5.6	Recyklovaná uhlíková vlákna.....	37
6	Densifikace uhlíkové matrice	37
6.1	Densifikace matrice pomocí částic	39
6.1.1	Plynné prekurzory	40
6.1.2	Kapalné prekurzory.....	41

6.1.3	Pevné impregnace	42
7	Termosetové pryskyřice	42
7.1	Fenolické pryskyřice	44
PRAKTICKÁ ČÁST		46
8	Fenol-formaldehydová pryskyřice.....	46
8.1	Syntéza fenolického rezolu.....	46
9	Příprava C/C kompozitu	49
9.1	Nanočástice uhlíku	50
9.1.1	Mletí vláken	50
9.2	Impregnace	52
9.3	Příprava C/P kompozit	53
9.3.1	Analýza struktury a vlastností.....	54
9.3.1.1	Stanovení pevnosti v rázu.....	54
9.3.1.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (REM).....	55
9.4	Karbonizace C/P kompozit.....	55
9.4.1	Pyrolyzační pec – KMI.....	56
9.4.2	Pyrolyzační pec – KNT.....	57
10	Konfokální laserová mikroskopie.....	57
10.1	Mikroskopie vzorků.....	58
11	Pórovitost kompozitních vzorků.....	60
12	Vyhodnocení výsledků experimentu a jejich diskuse	61
12.1	Vyhodnocení pevnosti v rázu	61
12.2	Vyhodnocení karbonizace	65
12.2.1	Změny v matrici.....	66
12.3	Vyhodnocení pórovitosti	68
13	Závěr.....	71
14	Seznam obrázků.....	73
15	Seznam tabulek.....	75
16	Seznam grafů	75
17	Seznam literatury	76
18	Seznam příloh.....	79

1 Seznam použitých zkratk a symbolů

C/C	uhlík/uhlík (<i>carbon/carbon</i>)
SMC	technologie, pro výrobu výztuží ze sekaných vláken
RTM	tlakové prosycování výztuže práškovou technologií
CVI	typ plynné (chemické) infiltrace (<i>chemical vapor infiltration</i>)
CVD	typ plynné infiltrace, chemické pokovování (<i>chemical vapor deposition</i>)
T_p	teplota polymerizace [$^{\circ}\text{C}$]
UHM	vlákna se supervysokým modulem
PAN	polyakrylonitril
VS	viskóza
DMF	dimethyltereftalát
HNO_3	kyselina dusičná
H_2O	voda
CO	oxid uhelnatý
CO_2	oxid uhličitý
H_2	vodík
HCN	kyanovodík
H_2CrO_4	kyselina chromová
NaClO	chlornan sodný
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	sulfid amonný
POP	polypropylen
PVA	polyvinylalkohol
I/CR	re-karbonizace
VDE	objemová účinnost densifikace [-]
$V_{f,i}$	objem vláken
$V_{m,i}$	objem matrice
$V_{p,i}$	objem pórů
$V_{\text{tot},i}$	celkový vnější objem
$\Phi_{f,i}; \Phi_{m,i}$	objemové podíly
P_i	porozita
y_{carb}	uhlíkový výtěžek

Y_i	účinnost impregnace v i-tém cyklu
ρ_p	hustota kapalného prekurzoru [kg.m^{-3}]
ρ_{ap}	relativní hustota karbonizovaného prekurzoru
Δm_{mi}	změna hmotnosti přidané matrice
Δm_{ci}	změna hmotnosti kompozitu v i-tém cyklu
OH	hydroxylová skupina
CH_2O	formaldehyd
NaOH	hydroxid sodný
CH_3COOH	kyselina octová (2M – 2 molární)
OPP	ochranné pracovní pomůcky
a_{CN}	pevnost v rázu, houževnatost [kJ.m^{-2}]
E_c	spotřebovaná energie při přeražení vzorku [J]
h	tloušťka vzorku [mm]
b	šířka vzorku [mm]
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
T	teplota [$^{\circ}\text{C}$]
t	čas [h]
N_2	dusík
KNT	Katedra netkaných textilií
KMI	Katedra materiálového inženýrství
Ar	argon

2 Úvod

Pojmem kompozity uhlík/uhlík (C/C kompozity) označujeme uhlíkové kompozitní materiály, jejichž matrice i výztuž mají podobnou strukturu na uhlíkové bázi. Výztuž je tvořena uhlíkovými vlákny nejčastěji ve formě rovingů nebo rovingových tkanin, jako prekurzory matrice jsou používány syntetické pryskyřice, uhelné smoly nebo se vyrábějí z plynné fáze metodou termického rozkladu uhlovodíků. Vlivem tepelného působení (karbonizace, grafitizace) se tyto prekurzory transformují do podoby skelného uhlíku. Tato transformace je ovšem provázena vznikem velkého množství různých typů pórů, které významně ovlivňují zejména mechanické a tepelné vlastnosti výsledných uhlíkových kompozit. Velmi nebezpečné mohou být například delaminační trhliny, které mohou způsobit až rozštěpení kompozitních desek, nebo velké dutiny, které brání optimálnímu rozložení termomechanického zatížení ve struktuře kompozitu. Proto jedním z důležitých předpokladů pro výrobu uhlíkových kompozit pro technické aplikace je jednak kvalitní adheze mezi výztuží a matricí, jednak minimalizace vzniku pórů při tepelném zpracování uhlíkových materiálů.

Z hlediska minimalizace pórů je pozornost zaměřena zejména na densifikaci uhlíkové matrice, která vzniká pyrolýzou polymerních prekurzorů, nejčastěji fenolických pryskyřic. Jednou z prvních metod byla cyklická impregnace a rekarbonizace uhlíkových kompozitů, jejíž účinnost byla ovšem omezena pouze na povrchové póry. Další metodou je implementace uhlíkových nanočástic do struktury kompozitů metodou CVI, která je sice poměrně účinná, ale časově i energeticky velmi náročná a obtížně aplikovatelná pro výrobu velkoplošných dílů. V posledních letech se proto pozornost zaměřuje na densifikaci polymerních prekurzorů pomocí uhlíkových nanotrubiček a dalších nano- a/nebo mikroforem uhlíku, které slouží jako nosiče dalších vrstev krystalického uhlíku v polymerní matrici. V této práci jsou k tomuto účelu využita uhlíková nanovlákná připravená z mletých recyklovaných uhlíkových vláken. Hlavním cílem práce je zjistit, zda a za jakých podmínek dojde ke snížení pórovitosti uhlíkových kompozitů a jaký je vliv tohoto procesu na vlastnosti studovaného materiálu.

TEORETICKÁ ČÁST

3 Kompozitní materiály

Konstrukční kompozity jsou materiály složené ze dvou nebo více fyzikálně/chemicky rozdílných složek a/nebo od sebe rozlišitelných fází oddělených rozhraním. Pevnější a tvrdší, obvykle nespojitá složka se nazývá *výztuž*. Mechanické vlastnosti této složky (modul pružnosti, pevnost nebo tvrdost) jsou většinou na vyšší úrovni a její funkce v kompozitu je tak zefektivnění výše uvedených vlastností. V konstrukčních kompozitech dnes tuto složku tvoří různé typy technických vláken (uhlíková, skleněná, kevlarová, apod.).

Spojitou a daleko poddajnější částí takového materiálu je *matrice*, která zastupuje pojivo výztuže. Dále pomáhá chránit vlákna před možným poškozením abrazí, distribuovat napětí a udržuje vlákna na svých místech. Jednotlivé složky spolu musejí navzájem spolupracovat, tj. alespoň jedna vlastnost kompozitu musí být lepší, než je sumace vlastností jednotlivých složek – *synergický efekt* [19].

3.1 Kompozity z uhlíkových vláken

K výrobě konstrukčních kompozitních materiálů s polymerními, keramickými a dalšími matricemi jsou často používána uhlíková vlákna buď krátká, dostatečně odolná (izotropní výztuže), anebo kontinuální, která tvoří rovnoběžně uspořádané kabílky s cca tisícičkami (3000, 6000, 12 000, 24 000) uhlíkových monofilů. Textilní útvary jsou dodávány nejčastěji v podobě tkanin, anebo hybridních tkanin, kde jsou uhlíková vlákna kombinována se skleněnými nebo poly-para-aramidovými vlákny.

Výrobní technologie kompozitních výrobků z uhlíkových vláken je velmi široká. Pro složitější výrobky se používají postupy, které zaručí směrové uspořádání vyztužujících vláken. Jedná se o pultruzi, lisování předimpregnovaných pásů (tj. prepregů – SMC), tlakové prosycování výztuže přetvarované práškovou technologií – RTM nebo navíjení. Nové technologie, využívající pojivo v tenkých foliích, prosycují již předem uspořádanou výztuž za přítomnosti vakua. Jestliže požadovaný kompozit vyžaduje izotropní uspořádání krátkovláknenné výztuže, přidávání termoplastických pojiv je realizováno injekčním vstřikováním [4].

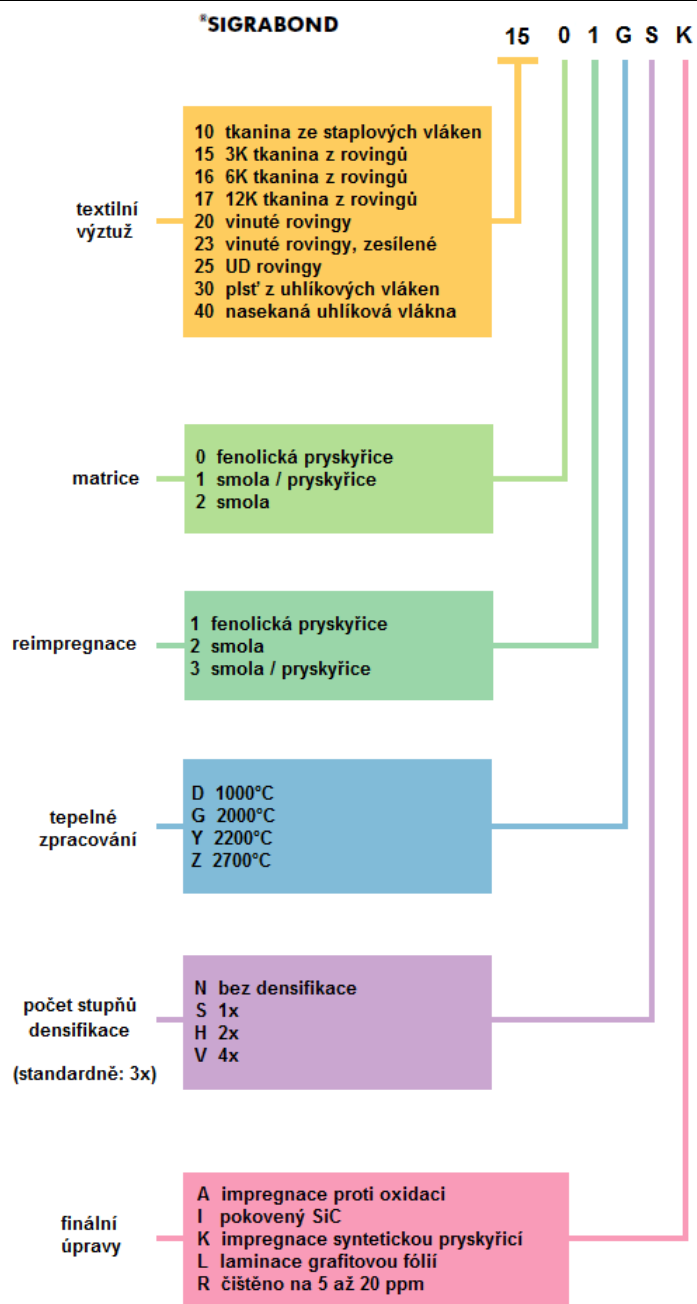
3.2 Současný vývoj

Jedním ze světových výrobců zabývajících se výrobou uhlíkových kompozit je firma [®]SIGRABOND. Pod obchodní značkou SGL Carbon najdeme vysoko-pevnostní kompozitní materiál, jehož matici tvoří grafit nebo uhlík a je vyztužen uhlíkovými vlákny – C/C kompozit. Výrobek vyniká tepelnou odolností kolem 2000°C, má vysokou měrnou pevnost, tuhost, nízkou hustotu a otevřenou pórovitost. Mezi další jeho charakteristické vlastnosti patří elektrická vodivost, nízká tepelná roztažnost, korozivzdornost nebo extrémně vysoká odolnost proti teplotnímu šoku. V tabulce 1 jsou pro příklad uvedeny dva materiály firmy [®]SIGRABOND typu 1001 G a 1501 G se svými fyzikálními vlastnostmi [35].

Tab. 1 Typické hodnoty vlastností výrobků [®]SIGRABOND [35]

	1001 G	1501 G
teplotní odolnost [°C]	2000	2000
hustota [g.cm ⁻³]	1,38 – 1,48	1,45 – 1,55
otevřená porozita [%]	18 – 25	10 – 12
pevnost v ohybu [MPa]	110 – 130	240 – 300
modul pružnosti v ohybu [GPa]	28 – 33	70 – 85
pevnost v tahu [MPa]	55 – 65	320 – 400

Příklad i způsob číselně – písmenného značení výrobků, které společnost uvádí ve svých propagačních materiálech, jsou znázorněny na obrázku 1. První dvojčíslí udává typ vyztuže, následuje typ použité matrice, dále typ impregnačního prekurzoru, tepelné zpracování, počet stupňů densifikace a poslední pozice patří finálním úpravám [35].



Obr. 1 Příklad značení materiálu [35]

4 C/C kompozity

Kompozity typu uhlík/uhlík se díky svým vlastnostem řadí na první místo mezi keramickými kompozitními materiály. Mají široké spektrum využití v mnoha odvětvích. Jejich vlastnosti závisí na typu vláken, objemovém podílu výztuže, prekursoru matrice a závěrečném tepelném zpracování. Vyztužující uhlíková vlákna mají v matrici náhodné uspořádání a pojivo kompozitu je vyráběno z uhlovodíkových prekurzorů.

Pokud je matrice vyrobena z termosetové pryskyřice, amorfni materiál vykazuje nízkou hustotu cca $1,55 - 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ a jeho pórovitost má pravidelné uspořádání. Zatímco matrice vyrobená ze smol vykazuje po densifikaci hustotu kolem $1,8 - 2,0 \text{ g.cm}^{-3}$. Mezopóry, vytvořené pomocí techniky CVD plyny uhlovodíků, mají střední hodnoty hustot a matrice s uzavřenou porozitou.

Kompozity vyrobené z pryskyřičné matrice vykazují vysokou pevnost v ohybu, nízkou houževnatost a tepelnou vodivost. Naopak materiály ze smol a CVD technologií mohou ve směru vláken dosahovat vysoké tepelné vodivosti ($400 - 700 \text{ W.mK}^{-1}$).

Kompozity typu uhlík/uhlík jsou vyžadovány v oblastech vyžadujících výborné mechanické vlastnosti i při zvýšených teplotách, v případě brzdných destiček dobré tření ve vysoké rychlosti vozidel nebo vysokou tepelnou vodivost. Pro dosažení delší životnosti těchto materiálů je ovšem nutné ochránit je proti oxidaci – změnou modifikace matrice (křemík, hafnium, zirkon) nebo pomocí vícevrstvých povlaků obsahujících křemík, zirkon, karbid křemíku (SiC) [14, 15].

4.1 Struktura

Mezi nejdůležitější vlastnosti kompozitů typu uhlík/uhlík patří nízká hmotnost. Koeficient tepelné roztažnosti, vysoká pevnost i při teplotách kolem $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (neoxidující prostředí), vysoká tepelná vodivost (vyšší než stříbra a mědi a své vlastnosti si zachovávají i v prostředích, kde jsou vystaveny vysokému tlaku. Mechanická pevnost těchto materiálů (na rozdíl od pevnosti kovu nebo keramiky) roste se zvyšující se teplotou.

Důležitými faktory, pro dosažení dostatečně tuhého a zároveň vysoce tepelně vodivého C/C kompozitu, jsou vhodně zesílená uhlíková vlákna, mikrostruktura uhlíkové matrice, hustota a makrostruktura těchto materiálů. Způsob zpracování a dobře zvolený prekurzor uhlíku výrazně ovlivňují hustotu, makrostrukturu (typ, velikost a množství vad jako jsou póry, trhliny, atd.) a mikrostrukturu matrice (orientaci grafenových rovin) [14].

4.1.1 C/C kompozity na bázi pryskyřic

Tyto kompozity jsou vyráběny pyrolýzou polymerního prekursoru (pryskyřice) v inertní atmosféře o teplotě kolem 1000 °C za vzniku uhlíkové izotropní matrice vyztužené uhlíkovými vlákny. Výroba je málo efektivní, jelikož při karbonizaci dochází ke ztrátám až poloviny celkového objemu matrice. Tento fakt tudíž vyžaduje opakování impregnace a karbonizace. Matrice kompozitního materiálu se může následně tepelně zpracovávat až při teplotách okolo 2500 °C. Ve srovnání s technologií CVD se jedná o mnohem rychlejší a levnější přípravu tohoto materiálu [15].

Termosetové pryskyřice se relativně snadno impregnují na vlákna a mnohé technologie vychází z konvenčních postupů výroby kompozit. Teplota, při které probíhá polymerizace, je relativně nízká ($T_p < 250$ °C) a v jejím průběhu dostává materiál podobu zesíťovaného 3D netavitelného izotropního tělesa. Při následné pyrolýze dostává pryskyřice strukturu skelného izotropního uhlíku, jehož teplota grafitizace se pohybuje nad hranicí 3000 °C. Vlivem odlišné tepelné roztažnosti vláken a matrice v ní za vysokých teplot (cca 2500 °C) vzniká grafitická mikrostruktura [9, 15].

4.1.2 C/C kompozity na bázi smol

V současnosti se z termoplastických smol vyrábí více než 80 % všech uhlíkových materiálů [11].

U C/C kompozit vyráběných ze smol je postup výroby odvozen od principu produkce uhlíkových elektrod. V průběhu pyrolýzy prochází smola stavem, který je označován jako mezofáze. Vzniká za vhodných termodynamických podmínek a má vlastnosti podobné kapalným krystalům (proto označení „mezofázová smola“). Fyzikální a chemické vlastnosti mezofázových smol určují jejich snadnou grafitizaci. Z hlediska výroby tvoří smoly primární matrice C/C kompozit a jsou zároveň používány i k následnému zhuštění materiálu pomocí impregnace. Takové druhy smol mají nízkou viskozitu taveniny, nízký bod měknutí, vysoký výtěžek uhlíku a sklon k tvorbě grafitické struktury [15].

Podle původu svého vzniku se dělí na smoly z černouhelného dehtu, ropy a syntetické smoly.

Černouhelný dehet vzniká jako vedlejší produkt při koksování černého uhlí. Ze zbytků jeho destilace dostaneme smolu. Tvoří ji polycyklické a heterocyklické organické sloučeniny uhlíku a v nepatrném množství v ní lze nalézt stopy dusíku, kyslíku i síry [11].

Smoly z ropy vznikají jako vedlejší produkty v petrochemii (zahříváním, oxidací, destilací). Finální podoba smoly je závislá na složení surové ropy a na způsobu zpracování. Ropné smoly bývají méně aromatické než černouhelné [15].

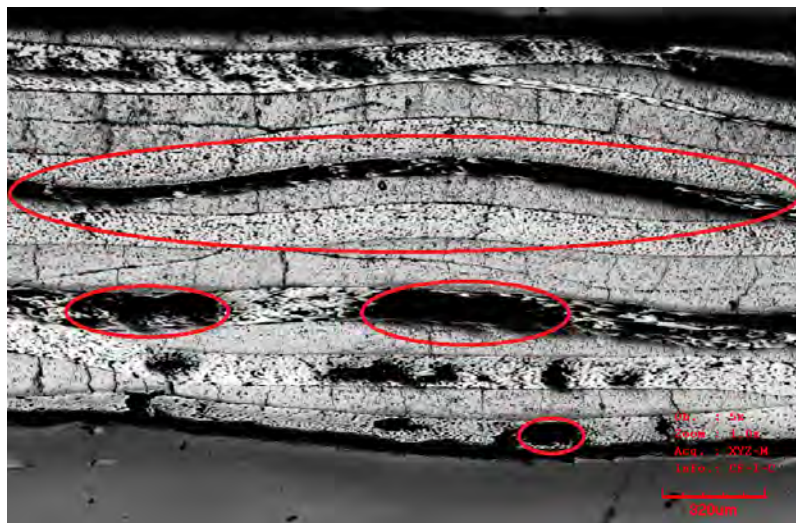
Oba druhy smol dosahují za normálního tlaku 50% karbonizačního výtěžku (stejně jako fenolické pryskyřice). Uhlíkový výtěžek smol z černouhelných dehtů je možné zvýšit např. přidáním síry (tj. vhodné aditivum), pomalejší karbonizací či pyrolýzou při teplotě 550 °C za tlaku [11].

Syntetické smoly se vyznačují velmi vysokým výtěžkem uhlíku a vyrábí se termickou reakcí chinonů s uhlovodíky. V případě chinonu se jedná o 77 – 88% výtěžek uhlíku, jeho tavenina má nízkou viskozitu a při karbonizaci vzniká velice málo trhlín [11].

4.2 Pórovitost

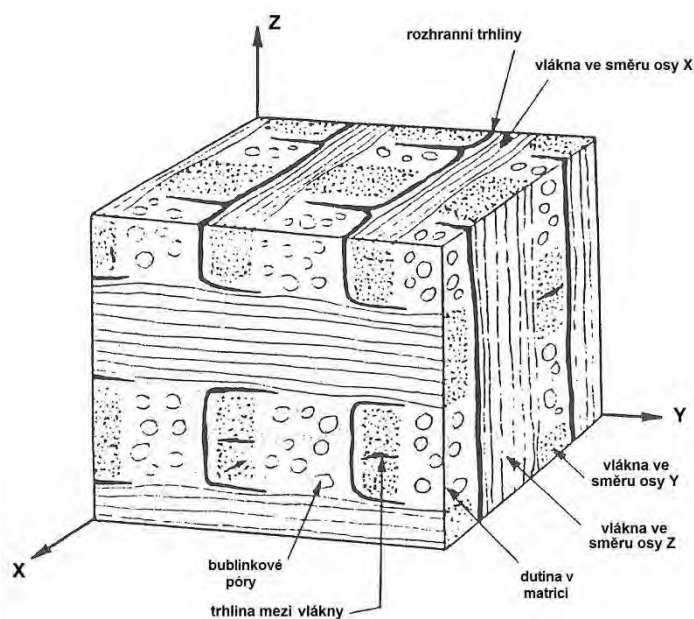
Pevnost kompozitního materiálu je určena velikostí a počtem defektů v jeho struktuře. Vady, které jsou vystavené mechanickému namáhání a svou velikostí přesáhnou určitou mez, se dokážou šířit i rychlostí zvuku. Výskyt vad ovlivňuje také moduly elasticity.

Dutiny jsou definovány jako prázdná místa, která vznikají neprosycením matrice při výrobě prepregu. Výskyt dutin je možné eliminovat vhodným způsobem výroby a druhem prekurzoru viz obrázek 2.



Obr. 2 Snímek řezu uhlíkového kabelu z laserového konfokálního mikroskopu
při 5x zvětšení – ukázka dutin

Póry jsou typem dutin tyčinkového charakteru. Jejich délka je mnohonásobně vyšší, než ostatní rozměry. Průřez může mít oválný nebo kruhový tvar. Hlavní příčinou vzniku pórů je únik plynů reagujících s tuhým prekurzorem při karbonizaci, vytvrzování nebo nedostatečné smočení povrchu vláken v matrici. K tvorbě bublinkových pórů (viz obrázek 3) dochází v případě, kdy matrice je vyrobená ze smol.



Obr. 3 Defekty C/C kompozitu [11]

[illegible]

20

Podle místa výskytu

Defekty na *úrovni vlákenného svazku* jsou způsobené nedostatečným prosycením matrice. Jedná se o rovnoměrně rozložené bublinové póry uvnitř multifilu. Trhliny, které se nachází kolmo na svazek, ho oddělují na části. Způsobují je rozdílná dilatační působení v rovnoběžném a kolmém směru. Dilatace vláken v příčném směru je totožná s maticí, ale podélně dochází k menšímu smrštění vláken. Tato skutečnost zapříčiňuje vznik trhlin v průběhu pyrolýzy. Trhliny mohou také prostupovat napříč celým kompozitem (tj. příčné svazkové trhliny). Vlasové trhliny jsou krátké a tenké.

Na úrovni jedné vrstvy separují delaminační trhliny vlákenné svazky ve vazných bodech. Tím se zabrání přenosu zatížení. Vznikají v průběhu vytvrzování při srážení matrice.

Dutiny mezi vlákennými svazky na úrovni kompozitu se mohou nacházet ve vazných bodech, jelikož vlákna bez dokonalé ohebnosti nikdy nevyplní celý prostor při nedostačujícím prosycení. Když dojde ke smrštění matrice, tento efekt se ještě znásobí. Delaminační trhliny separují vlákenné svazky a mohou způsobit oddělení vrstev. Znemožňují vzájemné působení a přenos zatížení. Tento typ trhlin se projevuje v průběhu laminování, impregnování, pyrolýzy a v místech s lokálně neprosycenou maticí.

V maticí mají defekty mezi vlákennými svazky podobu nevyztužených velkých kapes [2, 12].

Podle orientace

Trhliny se orientují převážně do dvou směrů (rovnoběžně nebo kolmo). Rovnoběžné se vyskytují mezi vrstvami textilního materiálu a mezi vlákennými svazky. Mají největší podíl na smykové pevnosti. Ohybová pevnost kompozitního materiálu zase závisí na kolmých trhlinách. Nachází se mezi svazky jednoho systému nebo sousedními vlákennými svazky [2].

Podle velikosti

Druhy pórů rozlišujeme podle jejich poloměru:

- mikropóry $< 1,6$ nm
- mezopóry $1,6 - 35$ nm
- makropóry $35 - 7500$ nm
- hrubé póry > 7500 nm

Velikost se tedy může pohybovat v rozmezí několika řádů. Záleží, zda se defekt vyskytuje v 1D nebo 2D struktuře [2, 12].

Podle vlivu na mechanické vlastnosti

Mikromechanická úroveň ovlivňuje přenos mechanického zatížení z vlákna na vlákno. Mezi různými průměry vláken se nachází trhliny mezi vlákny a trhliny uvnitř vlákenného svazku v matrici. Druhá úroveň je minimechanická. Jedná se o rozsah velikosti tloušťky vlákenné vrstvy (průměr svazku). Trhliny se vyskytují mezi vlákennými svazky, textilními vrstvami a v nevyztužené matrici (mezi vlákennými vrstvami). Mezi těmito svazky a vrstvami kompozitu mají vliv na přenos zatížení. Dále ovlivňují i delaminaci vrstev [2].

4.3 Uhlík a jeho vlastnosti

Uhlík (z latinského Carboneum) je nekovový prvek a tvoří základ všech organických sloučenin. V přírodě se vyskytuje velmi vzácně. Na rozdíl od ostatních prvků Mendělejevovy tabulky je ovšem schopen tvořit velké množství molekul. Na zemi se s ním lze setkat ve formě sloučenin obsažených v horninách (křída, dolomit, vápenec), α - a β -grafitem (tuha), v atmosféře v oxidu uhličitém, uhlí, ropě, sazích, zemním plynu, diamantu a v dalších látkách organického původu. Dosud bylo popsáno již přes 20 milionů těchto sloučenin. Uhlík ale tvoří i jako směs se železem velké množství slitin, které se vyznačují především vysokou pevností [1, 2].

4.3.1 Modifikace

Mezi nejznámější modifikace uhlíku patří grafit a diamant. Za pomocí laserového paprsku můžeme získat i další jeho formy, tzv. fullereny, které jsou tvořeny uhlíkovými molekulami (např. C_{60}), ale mohou nabývat i vyššího počtu atomů uhlíku (až C_{960}). Schéma základního rozdělení tří základních modifikací je znázorněno na obrázku 5 [20].



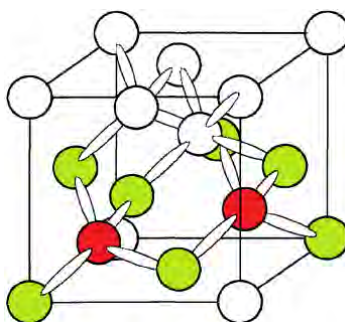
Obr. 5 Schéma modifikací uhlíku [20]

4.3.1.1 Diamant

Atomy diamantu jsou mezi sebou propojeny silnými kovalentními vazbami. Na rozdíl od grafitu, který disponuje třemi, má každá částice v jeho krystalické mřížce 4 sousedící atomy (viz obr. 6) a svým prostorovým tvarem připomíná rošt. Minerál je díky tomu izotropní, což způsobuje jeho vysokou tvrdost a tuhost. Má také vynikající tepelnou vodivost, mnohonásobně převyšující vodivost mědi. Z hlediska optických vlastností dosahuje vysoké propustnosti světla. Jeho různé druhy mohou mít odlišné zabarvení, která jsou způsobena přítomností jiných chemických látek ve struktuře diamantu. Třeba za modrou barvu mohou atomy bóru, za červenou zase částice dusíku.

Diamanty vznikají za vysokého tlaku a teploty cca 200 km pod povrchem zemské kůry. Není proto možné je běžným způsobem těžít. Naleziště se vyskytují v blízkostech sopek, kde je zemské magma vyneslo na povrch.

V dnešní době je věda schopná vyrábět i průmyslové diamanty, které by v budoucnu mohly nahradit křemík [3, 7, 20, 21].

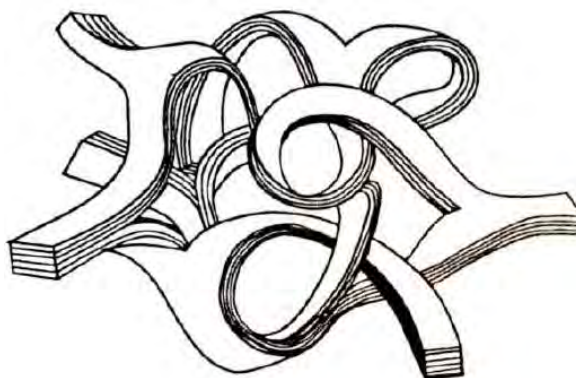


Obr. 6 Kovalentní vazby a struktura diamantu [3]

4.3.1.2 Skelný uhlík

Druh uhlíku s velmi neuspořádanou, nekystalickou strukturou (viz obr. 7). Má vlastnosti podobné sklu, ale svým uspořádáním je naprosto odlišný. Pro kapaliny a plyny je nepropustný a je tedy vhodný pro laboratorní vybavení či biokompatibilní materiály.

Skelný uhlík se vyrábí karbonizací aromatických polymerů v pevném stavu. Nejběžněji jsou to tepelně tvrditelné pryskyřice s 3D zesíťnou strukturou nebo regenerovaná celulóza. Při karbonizaci v pevném stavu jsou vznikající grafenové roviny neuspořádané, nemohou dále narůstat a nevytvoří se více než 3 paralelní vrstvy. To má za následek vznik tvrdého izotropního materiálu, jehož mikroporozita je uzavřená, výrobek má malou hustotu, tepelnou i elektrickou vodivost a stává se nepropustným pro plyny a kapaliny.



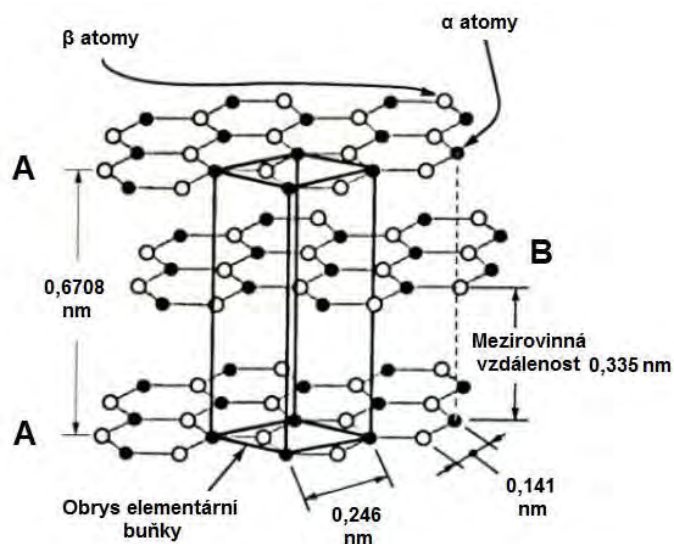
Obr. 7 Strukturální uspořádání skelného uhlíku [3]

Mezi další unikátní vlastnosti tohoto materiálu patří jeho nízká reaktivita. Reaguje pouze s kyslíkem při teplotách kolem 550°C, se silnými kyselinami a některými druhy tavenin.

Jak již bylo uvedeno, výroba se provádí karbonizací původního polymeru. Získaný produkt se namele na žádanou zrnitost, přidá do pryskyřičného pojidla, tvaruje se a opět karbonizuje při cca 1000°C. Výroba je problematická, jelikož nepropustnost materiálu znemožňuje odpařování těkavých látek a zároveň dochází ke smršťování výrobku. Z tohoto důvodu je nutno zachovat pomalý ohřev a delší dobu setrvat na teplotě karbonizace [3, 4, 20, 21, 22].

4.3.1.3 Polykrystalický grafit

Nekovový, šesterečný minerál, který je za běžných podmínek stabilní. Hexagonální vrstvy grafitu jsou uspořádané do rovin (viz obr. 8), kde vzdálenost jednotlivých atomů činí 0,142 nm a jsou k sobě vázány silnou kovalentní vazbou σ . Naopak mezi vrstvami působí mnohem slabší síly, které se svou velikostí podobají Van der Waalsovým vazbám π . Rozprostření elektronů nad i pod rovinami π vazby způsobuje vodivost materiálu a σ zase rozhoduje jeho o pevnosti, která je největší ve směru rovin a klesá v kolmém směru k rovinám. Grafit má vysoce anizotropní strukturu [2].



Obr. 8 Uspořádání vrstev v hexagonální mřížce

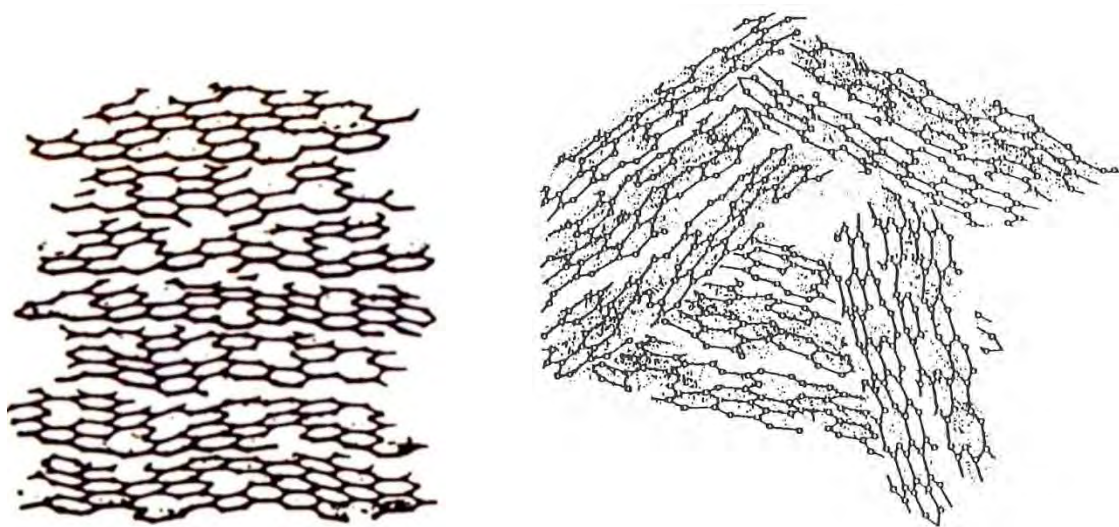
(α atomy – sousedící atomy se vyskytují nad i pod sebou v přilehlých rovinách,

β atomy – sousedící atomy se nevyskytují v přilehlých rovinách) [2]

Grafenové roviny jsou navzájem posunuté vlivem π elektronů a označeny písmeny A a B. V obrázku 8 je také znázorněn obrys elementární buňky o rozměrech $a = b = 0,2456$ nm, $c = 0,6708$ nm. Pokud vzdálenost grafitových rovin klesne pod 0,344 nm, tedy poloviční rozměr strany c , lze materiál ještě považovat za grafit. V opačném případě se používá termín uhlíkový materiál, který má turbostratické uspořádání hexagonálních rovin a skelnou strukturu uhlíku [2].

4.3.1.4 Turbostratický uhlík

Jak je patrné z obrázku 9, struktura je nepravidelná, dvourozměrná a tvořena velkým množstvím defektů (děr). V různých místech mají roviny různá uspořádání a velikost. Vrstvy mají tendenci stáčet se kolem osy, která je k rovinám kolmá. I přes tuto skutečnost zůstávají roviny ve vrstvě navzájem rovnoběžné [2].

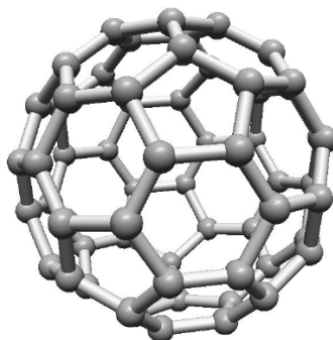


Obr. 9 Struktura turbostratického uhlíku [3, 11]

4.3.1.5 Fullereny

Jedná se o molekuly skládající se z atomů uhlíku s meziatomární vzdáleností 0,142 nm. Jsou uspořádány do jedné grafenové vrstvy tvořené pěti a šestiúhelníky (viz obr. 10). Celý útvar je potom uzavřen do sférického nebo elipsoidního tvaru. Fulleren C_{60} se skládá z 60 atomů uhlíku. Se svojí strukturou a tvarem jsou odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Stabilita fullerenů je závislá na jejich uspořádání a musí být dodržena podmínka o pětiúhelnících, tedy že neexistují žádné dva, které se nachází

vedle sebe. Za nejstabilnější je považován výše zmíněný fullerén C_{60} , který je v krystalickém stavu ještě tvrdší než diamant [5].



Obr. 10 Fullerén C_{60} [5]

5 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna pro technické účely jsou známá zhruba 50 let. Postupným vývojem získávala věda nové typy se speciálními vlastnostmi. Materiál, který se dříve používal pouze jako vysokoteplotní izolant, dosáhl mnohem vyšší pevnosti, elektrické a tepelné vodivosti a modulu pružnosti. Tabulka 2 obsahuje komparaci současného rozdělení vláken z hlediska mechanických vlastností.

Tab. 2 Mechanické parametry uhlíkových vláken [4]

	Nízké	Vysoké
pevnost	> 1000 MPa	3,5 – 7 GPa
modul pružnosti v tahu	> 100 GPa	230 – 930 GPa
prekurzor	<ul style="list-style-type: none">• viskóza• izotropní smola	<ul style="list-style-type: none">• PAN• mezifázové smoly• whiskery

Ceny uhlíkových vláken se odvíjejí nejen od jejich parametrů, ale i od počtu monofilů v kabílcích. Nejlevnější typy standardních vláken lze pořídit pod \$20 za 1 kg. Jedná se o kabíčky s 12 000 paralelními monofily. Cena špičkových vláken se supervysokým modulem (*UHM*), obsahující kabíčky s 2000 monofily se může blížit \$800 za 1 kg [4].

5.1 Výroba

Pro výrobu uhlíkových vláken řízenou pyrolýzou je nutný výběr vhodných polymerních prekurzorů:

- *polyakralonitrilová vlákna (PAN)* – nejčastěji používaný prekurzor
- *viskózová vlákna (VS)* – patří mezi nejlevnější alternativy
- *vlákna na bázi smol a dehtů* – vznikají při destilačním procesu ze zbytků ropy, černého uhlí a patří mezi nejpevnější vlákna
- *vlákna fenol-aldehydová (Novoloid)*
- pro výrobu *speciálních vláken* lze použít tepelného rozkladu uhlovodíků

Z hlediska výtěžnosti materiálu z prekurzorů na tom jsou nejlépe smoly a polyfenyleny, které dosahují až 85 %. Fenolické pryskyřice a prekurzory z PAN vláken se pohybují okolo 50 % a do spodní hranice patří viskózová vlákna (45 – 50 %) [8, 11, 27].

Viskóza se pro velkou ztrátu hmoty při přeměnách za vysokých teplot již pro výrobu uhlíkových vláken skoro nepoužívá. Nejrozšířenějšími jsou PAN a fenol-aldehydová vlákna. Výroba tuhých uhlíkových vláken je realizována smolami, jež dosahují modulu pružnosti v tahu až 965 GPa. Tato vlákna mají vyšší anizotropii než PAN a uspořádanější strukturu. PAN takové pružnosti v tahu nedosahují, ovšem i tak je jejich modul vyšší než u oceli [8].

5.1.1 Výrobní postup

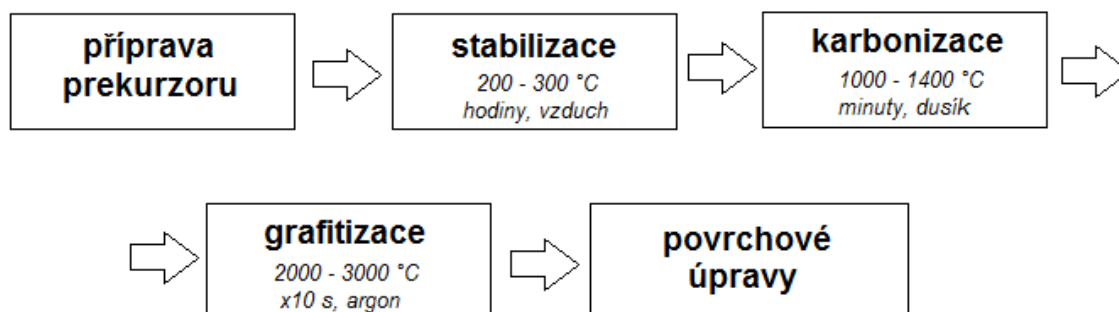


Schéma popisuje postup výroby, teploty, čas tepelného zpracování a atmosféry, ve kterých procesy probíhají.

Příprava prekurzoru

V prvním kroku si lze vybrat, zda zvláknovat suchým nebo mokrým způsobem. První typ se příliš nedoporučuje, jelikož finální vlákno dosahuje velkých rozdílů struktury na povrchu a uvnitř vláken. Používají se polární organická rozpouštědla (např. DMF) nebo solné roztoky (HNO_3). Na přípravu uhlíkových vláken jsou potřeba rovnoběžně srovnané kábílky. V průběhu procesu zvláknování jsou kladeny vysoké nároky na čistotu prostředí. Zvláknování probíhá pod napětím, aby došlo k orientaci molekul ve směru osy vlákna. S rostoucím uspořádáním částic dostává vlákno vyšší modul pružnosti a pevnosti. Vlákno je poté dluženo na konkrétní jemnost.

Stabilizace

Přeměňuje strukturu prekurzoru z lineárního polymeru na jeho velmi zhuštěnou a zároveň teplotně stabilní formu. Je realizována na vzduchu, pomalým ohřevem na poměrně nízké teploty 200 – 450 °C na cca 30 min. pod mechanickým napětím, aby se zabránilo smrštění vláken. Za zmíněnou dobu dojde k vzájemnému zesílení makromolekul kyslíkovými můstky. Barva vláken postupně přechází od žluté k oranžové, hnědé až zčerná. Procesem se snižuje pevnost v tahu, tažnost a vlákno se stává nehořlavým.

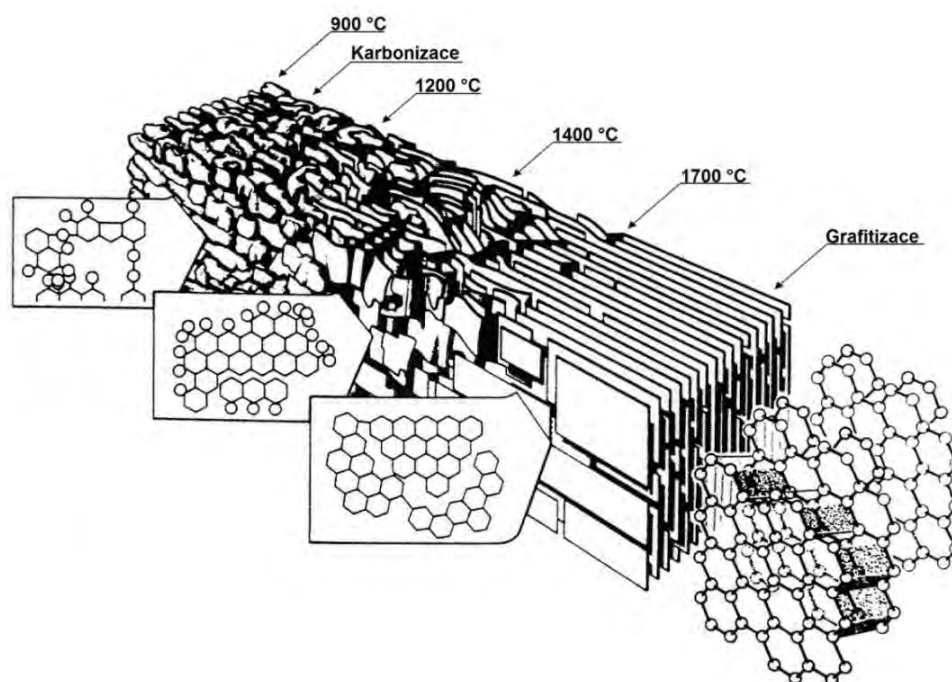
Karbonizace

Při dalším zahřívání takto stabilizovaného vlákna nad teplotu 270 °C se začnou odštěpovat jednoduché molekuly (H_2O , CO , CO_2 , H_2 , HCN) a dojde k vzájemnému spojování žebříčkovitých polymerů. Výtěžek z karbonizace je cca 50 %. Až polovina hmoty uniká ve formě plynů (jejich objem je 3000x větší než vláken). Zplodiny vznikající v průběhu karbonizace jsou toxické a je tudíž nutné je po výstupu z pece bezprostředně likvidovat. Kvůli strukturálním změnám ve vláknech se podstatně mění fyzikální i mechanické vlastnosti vlákna.

Grafitizace

Zahříváním na teploty 1400 – 2000 °C dochází k odštěpování zbylých atomů dusíku z grafitické struktury. Nad 2000 °C dostanou uhlíková vlákna plastickou formu.

Krystalické oblasti se začnou zvětšovat a měnit svou orientaci, která se působením tahové síly spolu s elektrickými vlastnostmi zvýší. Efekt se společně s rostoucí teplotou násobí a tím se dosáhne nevyšších hodnot modulu pružnosti vláken. Velmi rychlá reakce grafitu s kyslíkem vlákno silně poškozuje. Nad teplotou 2200 °C začne grafit reagovat i s dusíkem. Prostředí inertní atmosféry je tedy tvořeno vysoce čistým argonem nebo heliem. Krystalické oblasti jsou již poměrně velké, orientované k ose vlákna a mají „cibulové“ uspořádání. Jak je znázorněno na obrázku 11 neuspořádaná struktura turbostratického uhlíku se přeměnila na velmi uspořádanou grafitickou.



Obr. 11 Postupné uspořádání rovin s rostoucí teplotou [2]

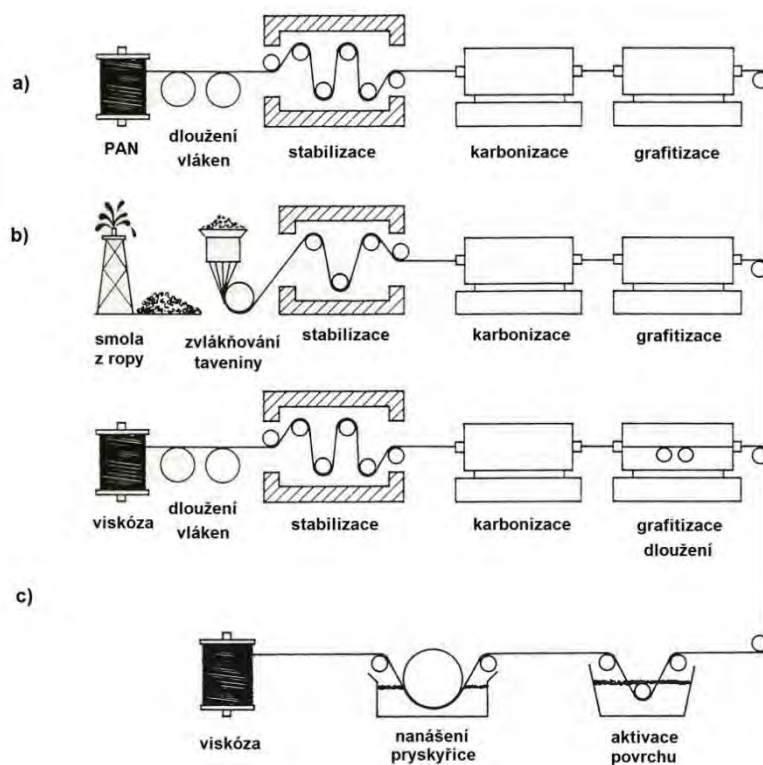
Povrchové úpravy

Můžeme je realizovat buď zvýšením povrchové energie nebo tzv. sizingem. Změna povrchové energie se provede oxidací povrchu vláken za vzniku funkčních skupin, které jsou schopné na sebe vázat pojiva silnějšími chemickými vazbami. Dále se také zvětšuje povrch vlákna. K tomuto účelu se nejčastěji používá elektrolýza. V jejím průběhu

vznikají na povrchu karboxylové funkční skupiny. Přitom ovšem nedochází k výraznému úbytku atomů vně vlákna. Za elektrolyt se volí roztoky kyselin, zásad či solí.

Sizing tvoří vrstvu látek, které mají ochrannou funkci a drží dohromady monofily v kabílku. Jedná se o 1% nevytvrzený film z epoxidové pryskyřice. Velikost nánosu a druh pryskyřice závisí na dalším zpracování a použití.

Vyztužujícím vláknům pro C/C kompozity se nedoporučuje žádná z těchto úprav. Mohlo by totiž dojít ke značnému zhoršení vazby vlákna s pojivem vlivem rozkladu nánosu. Na obrázku 12 jsou znázorněné postupy výroby uhlíkových vláken z různých prekurzorů [11, 12, 13].

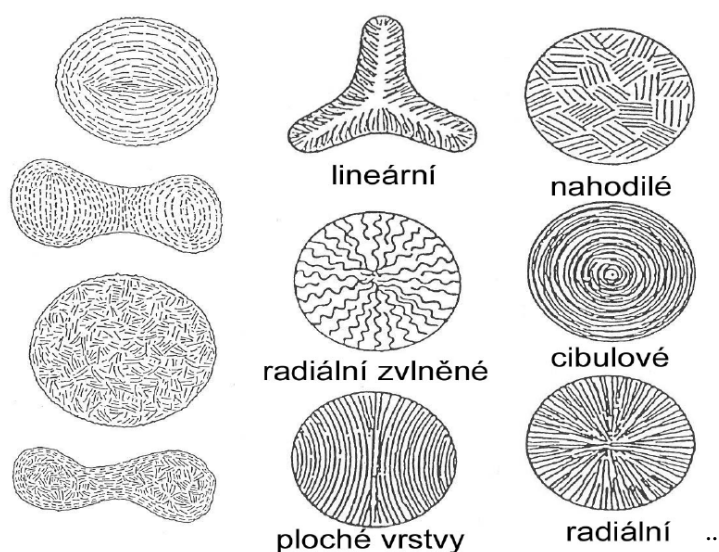


Obr. 12 Typy výroby uhlíkových vláken [13]

(a) z PAN prekurzoru, b) ze smol, c) z viskózových vláken)

5.2 Struktura příčných řezů

Vlákna, která jsou vyráběna pyrolýzou polymerních prekurzorů PAN, mají méně uspořádanou strukturu než vlákna z mezofázových smol. Neuspořádanost vláken z PAN způsobuje jejich nízkou anizotropii (např. nižší elektrická vodivost) než u vláken získávaných ze smol. Na obrázku 13 jsou znázorněná nejběžnější uspořádání rovin uhlíkových vláken v příčném řezu [18].



Obr. 13 Model uspořádanosti grafenových rovin [19]
(v prvním sloupci jsou průřezy typické pro vlákna na bázi PAN,
ve druhém a třetím potom vlákna z mezifázových smol)

5.3 Tvary příčných řezů

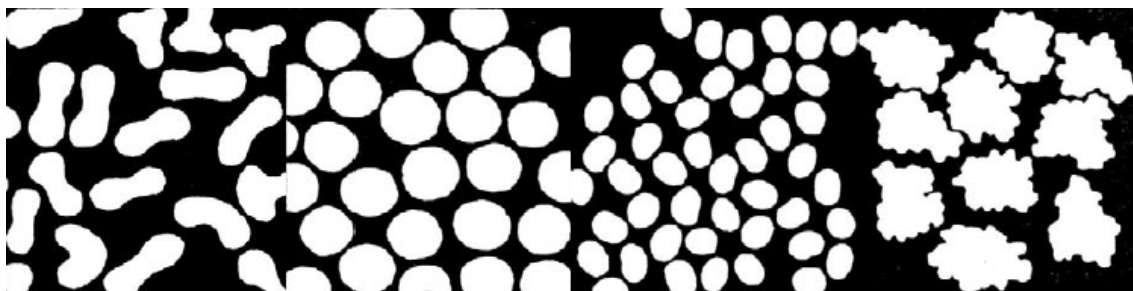
Při posuzování vlákna je nutné se nejprve zaměřit na tvary průřezů uhlíkových vláken (viz obr. 14). Většina z nich má kruhový tvar a je vyráběna z taveniny (vlákna připravená ze smol, polyacetylenů nebo jiných pomalu koagulujících solných roztoků – Toraylon).

Průřez tvarově připomínající ledvinku mají ta vlákna, která měla při zvláknění rychlejší koagulaci na povrchu než v objemu. Jedná se např. o dimethyformamidové roztoky (Wollpryla).

Ještě s rychlejším procesem koagulace na povrchu se vyznačují vlákna s piškotovým průřezem, nebo vlákna, která jsou připravená suchým způsobem zvlákňování z dimethylformamidových roztoků (*Melana*).

Složitější průřezy tzv. „kytičkovité“ nalezneme u uhlíkových vláken připravených z viskózy (*Thornel 50*).

Tvar písmena „X“ nebo obdélníku (viz obr. 15) mají vlákna, která se vyrábějí z polyakrylonitrilu tavným způsobem – tzv. „*melt spun precursor*“. Tato technologie byla vyvíjena v USA s cílem zvýšit čistotu vláken a připravit průřez, který by umožňoval maximální koncentraci vláken v kompozitních materiálech. Nejnovější trendy pro vlákna vyrobená z mezofázových smol se pokouší připravit profil, který by zajišťoval vysokou pevnost s vysokým modulem pružnosti vláken [4].



Obr. 14 Různé tvary průřezů uhlíkových vláken
(zleva: piškotový, kruhový, Toraylon, Thornel 50) [4]

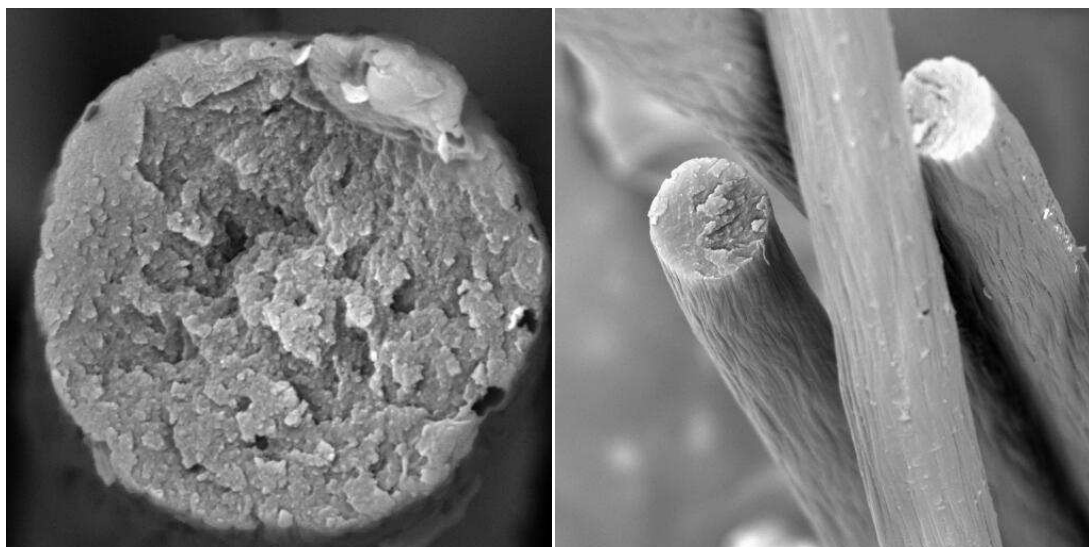


Obr. 15 Další tvary průřezů uhlíkových vláken
(zleva: obdélník, X-profil, dutá vlákna) [4]

5.4 Mikropórovitost a struktura povrchu

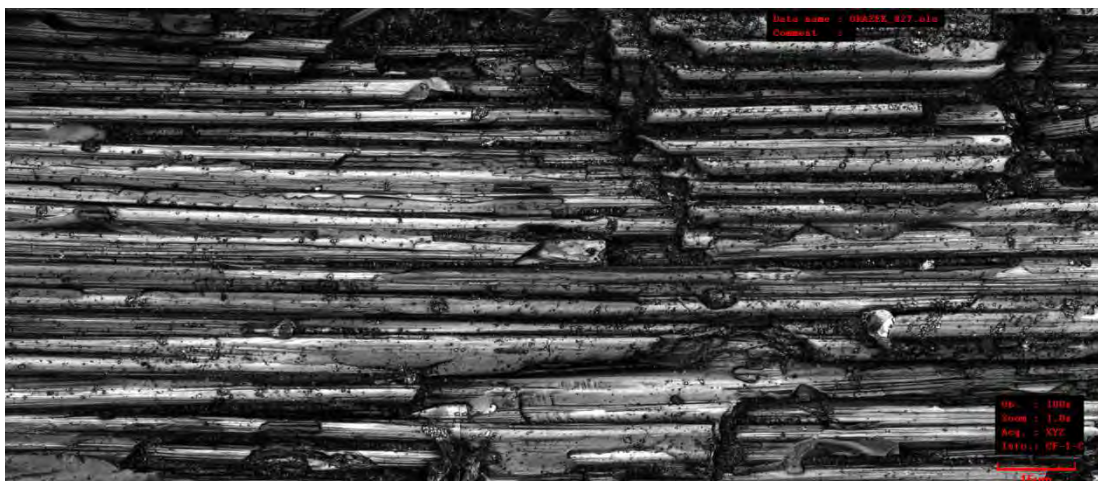
Jelikož hustota uhlíkových vláken je podstatně nižší ve srovnání s masivním grafitem, jistý stupeň porozity vykazuje již jejich struktura. Pórovitost je závislá na původní surovině, dloužení vláken, na jejich tepelném zpracování a povrchových úpravách.

Póry jsou převážně orientovány rovnoběžně s osou vlákna. Jejich šířka měřená kolmo k ose vlákna se pohybuje okolo 1 nm. Na povrchu útvaru mají póry jemnější charakter a jsou způsobené hlavně povrchovou úpravou nebo mechanickým namáháním vláken. Za normálních podmínek je tento typ porozity sorbován molekulami plynů. Kvůli tomuto faktu je nutné tyto částice při vysoké teplotě odstranit, abychom byli schopni pórovitost stanovit. Detailní snímky z elektronového mikroskopu jsou pro ukázkou uvedeny na obrázku 16 [4].



*Obr. 16 Uhlíkové vlákno Toray
(10 000x zvětšení vlevo, 2 500x vpravo) [23]*

Defekty jako jemné rýhování nebo póry na povrchu uhlíkových vláken jsme schopni pozorovat optickou – obrázek 17 nebo elektronovou rastrovací mikroskopií. Rýhy na povrchu můžeme zaznamenat již při 2000x zvětšení. Při následném zvyšování řádově na 10 000x už lze odhadnout hloubku (100 nm) a vzdálenost (1 μ m) rýh, které mají patrně souvislost s vnitřní fibrilární mikrostrukturou uhlíkových vláken [4].



Obr. 17 Řez uhlíkovým kabelem (brus) – na obrázku z konfokálního mikroskopu
uhlíková vlákna při 100x zvětšení

5.5 Úpravy povrchu

Vyrobená uhlíková vlákna je nutno dodatečně upravit. Hlavní účel spočívá v:

- odstranění látek znemožňující kontakt s matricí na povrchu vláken
- omezení adsorpce plynů na povrch vláken
- zvýšení reaktivity povrchu vůči matrici
- zamezit vzájemnému dotyku vláken (abrazi)

Reaktivita ploch aromatických rovin uhlíku je malá, ovšem to ale neplatí o hranách a rozích, které jsou vysoce reaktivní a váží na sebe kyslík, oxidy uhlíku, karbonylové, hydroxylové, aminové nebo kyanové skupiny a karboxylové kyseliny. Největší potíže při výrobě kompozitních materiálů způsobují plyny a vlhkost. V průběhu vytvrzování matrice dochází k vypařování mikroskopických bublinek, jež obalují vlákna. Tomuto jevu lze zabránit několika způsoby:

- odplyněním povrchu vlákna pomocí vakuové desorpce
- rozpuštěním adsorbované látky v pryskyřici a zvolit vhodný režim vytvrzování
- úpravou povrchu vláken

Vyrobená uhlíková vlákna jsou nejčastěji chráněna polymerními povlaky z epoxidů či polyamidů, které zabraňují adsorpci látek a zamezují vzájemnému dotyku vláken – abrazi.

U rovnoběžného uspořádání aromatických rovin s povrchem vlákna je nutné zvýšit reaktivitu povrchu jeho zdrsněním. Nejčastěji je využíváno chemického působení oxidačních látek (HNO_3 , H_2CrO_4 , NaClO) – tzv. mokrá způsob nebo elektrochemický způsob, kdy necháme vlákna podlehnout oxidaci v elektrolytu ($(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Aplikaci suchého procesu (termickou oxidaci) lze využít pouze u vláken s odpovídající mikrostrukturou.

V poslední době se pro úpravy povrchů využívá vysokofrekvenčního plazmatu. V různých plynných prostředích (kyslík, argon, čpavek) je dosaženo odlišných výsledků:

- leptání a zdrsnění povrchů – může být doprovázeno poklesem pevnosti (při použití kyslíku)
- očištění vlákna – zlepšení sočivosti pryskyřic
- vložení funkčních skupin na očištěný povrch
- přidáním vhodného monomeru do proudu plynu dojde k polymeraci monomeru na povrchu vláken

Pro matrice z epoxidových pryskyřic se při použití plazmy dosáhlo nejlepších výsledků přidáním čpavku, které vedlo k dvojnásobnému zvýšení smykové pevnosti na rozhraní vlákna s matricí. Díky plazmové polymeraci se na povrchu vláken vytvoří dobře ulpívající polymerní povlak (např. z POP), a tudíž dosáhneme výborné afinity k polymerní matici (např. z POP). Po působení plazmatu někdy dochází ke zvýšení pevnosti v tahu, protože vzniklý film na povrchu uhlíkových vláken zacelil jeho defekty (rýhy, trhliny, póry).

Následně vyrobené kompozitní materiály z takto ošetřených a upravených uhlíkových vláken mají velkou smykovou pevnost na rozhraních vláken a matrice. Jestliže navíc použijeme polymerní povlak jako mezifázi, snížíme pravděpodobnost vzniku podélných trhlin na rozhraní vlákno/matrice. Použití lubrikačních látek (PVA nebo silikonový olej) zlepšuje schopnost kompozitu pohltit např. energii způsobenou

rázem, ovšem na úkor silného znemožnění vazeb mezi vlákny a matricí. Vlákná se při lomu dají z matrice velmi snadno vytáhnout a nedochází k šíření lomové trhliny. Výztuž je proto dobré opatřit např. povlakem z kaučuku, který zvýší houževnatost materiálu a zachová soudržnost mezi vlákny a matricí. Přítomnost tohoto filmu na povrchu vláken způsobuje vyšší tření a ztěžuje tím jejich vytahování [8].

5.6 Recyklovaná uhlíková vlákna

Rostoucí teplota tepelné pyrolýzy obecně zhoršuje vlastnosti uhlíkových vláken. Zuzana Forštová [18] ve své práci uvádí, že u vláken recyklovaných na vzduchu při teplotách 600 – 650°C dochází k nevratnému poškození a jsou tedy pro opětovné použití zcela nevhodná. Naopak výborné vlastnosti vykazují uhlíkové výztuže, jejichž teplota recyklace v dusíkové atmosféře se pohybuje okolo 550°C a ještě lépe jsou na tom materiály pyrolyzované za stejné teploty ve standardní atmosféře. Tato uhlíková vlákna je tedy možné znovu použít pro výrobu nových materiálů.

Zájem o produkty vyrobených z uhlíkových recyklátů roste zejména kvůli ceně (ve srovnání s novými vlákny je cena nižší o cca 30 %) a výborným vlastnostem. Zachovávají si tepelnou i elektrickou vodivost, pevnost a dobře pohlcují pachy. Vlákná se opětovně využívají pro filtrace, výztuží v nových kompozitních materiálech nebo jako plniva termoplastických matric [18].

6 Densifikace uhlíkové matrice

Jedním z prvních postupů pro densifikaci uhlíkové matrice byl proces impregnace, sušení a re-karbonizace (dále I/CR). Pryskyřice se tavením nebo ředěním zkapalní, začne pronikat do porézního systému a tím se zvýší objem matrice. Materiál je poté vytvrzen a opětovně karbonizován v příslušném teplotním režimu.

Tento proces je doprovázen tvorbou plynů, smršťováním matrice a může způsobit opětovné otevření pórů, které byly během impregnování naplněné. Matrice klesá na objemu, i když je jeho hodnota vyšší než před I/CR procesy. Cyklus je možné několikrát opakovat, abychom dosáhli lepšího vyplnění pórů. Bohužel při tomto procesu nelze dosáhnout dostatečného zaplnění pórů uvnitř kompozitní struktury, protože průběh operace je závislý na porézním systému mezi vlákny a původní matricí tj. rozhraní póry/vlákno a póry/matrice.

Pro popis změn v C/C kompozitu v průběhu procesu I/CR je pro impregnační cyklus zavedena materiálová rovnice (1) [25].

$$V_{f,i} + V_{m,i} + V_{p,i} = V_{tot,i} \Leftrightarrow \varphi_{f,i} + \varphi_{m,i} + P_i = 1 \quad (1)$$

$V_{f,i}$ objem vláken

$V_{m,i}$ objem matrice

$V_{p,i}$ objem pórů

$V_{tot,i}$ celkový vnější objem

$\varphi_{f,i}$, $\varphi_{m,i}$ příslušné objemové podíly

P_i porozita

Za předpokladu, že se $V_{tot,i}$ nebude v průběhu I/CR měnit a matrice s vlákny jsou nestlačitelné materiály, můžeme nadefinovat objemovou účinnost densifikace (zhutnění) VDE (2) jako poměr mezi přidanou uhlíkovou matricí $V_{m,i}$ a otevřenými póry P_{i-1} .

$$VDE = \frac{\Delta V_{m,i}}{P_{i-1}} = y_{carb} Y \frac{\rho_p}{\rho_{ap}} \quad (2)$$

y_{carb} uhlíkový výtěžek

Y_i účinnost impregnace v i -tém cyklu

ρ_p hustota kapalného prekursoru

ρ_{ap} relativní hustota karbonizovaného prekursoru

V případě, že je relativní hustota přidané karbonizované matrice $\rho_{m,ap}$ rovna relativní hustotě karbonizovaného prekursoru ρ_{ap} , účinnost procesu I/CR je definována jako poměr hmotností přidané matrice $\Delta m_{m,i}$ a teoretickou hodnotou hmotnosti přidané matrice $\Delta m_{m,th}$ (3).

$$Y_i = \frac{\Delta m_{m,i}}{\Delta m_{m,th}} = \frac{\rho_{m,ap}}{\rho_{ap}} = 1 \quad (3)$$

Zvýšením hmotnosti přidané matrice $\Delta m_{m,i}$ je rovno zvýšení hmotnosti kompozitu (v cyklu i) $\Delta m_{c,i}$. Pokud se objem matrice po I/CR zvýší ($\Delta V_{m,i}$), je poměr mezi hmotnostmi přidané matrice $\Delta m_{m,i}$ a relativní hustotě karbonizovaného prekurzoru ρ_{ap} [25].

6.1 Densifikace matrice pomocí částic

Procesy, do kterých spadají manipulace s částicemi (prášky), přidávání organických pojiv, granulace hmoty, stlačování nebo densifikace (zhušťování), se většinou neslučují s myšlenkou přidávání vláken nebo whiskerů do kompozitu. Vyžadují šetrnou manipulaci a musí být zabezpečen efektivní rozptyl v matrici.

Je třeba zdůraznit, že zahuštění matrice částicemi o dostatečně malých rozměrech je výhodnější. Disperze matrice a výztuže je mnohem jednodušší a je často realizováno konvenčními procesy mletí/mísení suspenze nebo granulátů. Lisování granulátu neovlivňuje rozpad výztuže, ale na rozdíl od vláken minimalizuje densifikaci. V praxi je možné do matrice umístit silnou tuhou výztuž, což ovšem vede ke snížení tvrdosti materiálu.

Aby došlo ke zhutnění matrice, musí být prekurzor materiálu umístěn do hmoty výztuže. Nejčastější způsoby provedení aplikace jsou:

- *prášková disperze*
Impregnace výztuže suspenzí prekurzoru matrice v podobě prášku (průchodem suspenze přes výztuž, tlakovou impregnací nebo elektroforetickou infiltrací).
- *kapalné prekurzory*
Impregnace výztuže materiálu pomocí kapalných nebo organických sloučenin či anorganických látek (polymer, sol).
- *plynná infiltrace*
Použití reaktivních směsí plynů – chemické pokovování (CVD) nebo chemická infiltrace (CVI) prováděné za vysoké teploty.

Částice uhlíku mohou být do matrice umístěné řadou metod. Mezi nejrozšířenější patří CVD a infiltrace prekursoru – CVI. Obvykle se za vzniku uhlíku štěpí pryskyřice, smoly nebo polymery.

6.1.1 Plynné prekurzory

CVD, nebo častěji používaná metoda CVI využívají uhlíku, který je bohatý na plyn ve směsi s reakční složkou. Ta přirozeně rozkládá nebo způsobuje praskliny uvnitř kompozitu. Čistý uhlík se poté ukládá okolo vlákna či struktury whiskeru. Jak proces pokračuje, vrstvy uhlíku se postupně vystavují kolem každého vlákna, až dojde k dotyku. Postup se zastaví, když směs plynů již nemůže dále pronikat do struktury kompozitu. Důvodem je buď zánik vzájemného propojení vnitřních dutin, nebo souvislý nános uhlíku na povrchu preparátu. Příklady některých plynných prekurzorů jsou uvedeny v tabulce 3 [26, 27].

Tab. 3 Plyny používané k výrobě C/C kompozit metodami CVD/CVI [27]

plyn / směs plynů	poznámka
cyklopentan	<i>nízký nános vrstev sazí/dehtu</i>
propylen	<i>vodík jako rozpouštědlo</i>
propan	<i>vodík jako rozpouštědlo</i>
metan	<i>vodík jako rozpouštědlo</i>
propan	<i>infiltrace pulzním plynem</i>

Pomocí výše uvedených plynů se za nízkého tlaku prosycují vlákna. Aby se eliminovalo riziko ucpání pórů do vnitřku kompozitu, vyvinuly se techniky pro pronikání plynu skrz materiál. Někteří výzkumníci preferují mikrovlnný popř. vysokofrekvenční ohřev. Ten způsobí, že teplota materiálu je vždy vyšší uvnitř než na jeho povrchu a tím tedy podporuje ukládání částic z vnitřku směrem ven. Matrice tvořené plynnou cestou jsou soudržnější, hustší a pevněji vázané na vlákna než materiály vzniklé impregnací kapalných organických prekurzorů. Dále mají menší výskyt prasklin a zbytkové pórovitosti [26, 27].

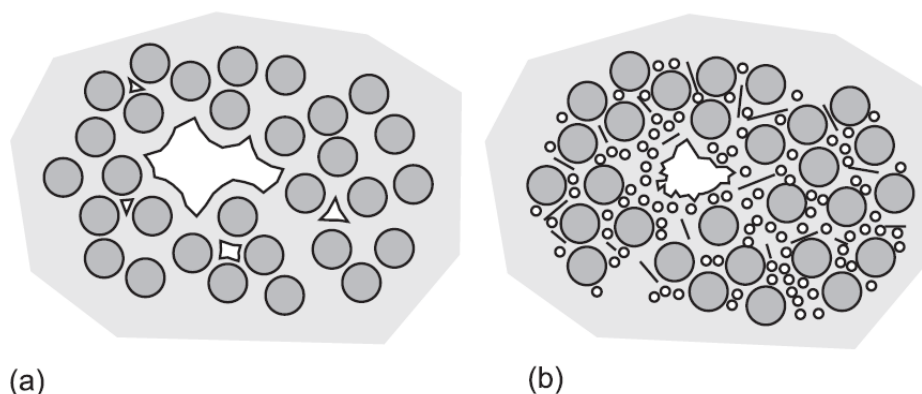
6.1.2 Kapalné prekurzory

Kvůli časové náročnosti CVD/CVI procesů (dny i týdny) je nutné pro tvorbu uhlíkové matrice hledat alternativní postupy její přípravy. Pro levnější verze materiálů je rozšířená již zmíněná impregnace organickými kapalinami – viz tabulka 4. Matrice vytvořené kapalnými prekurzory mají velmi odlišnou strukturu.

Při karbonizaci prekurzoru kapaliny běžně dochází ke značnému smrštění materiálu. Několik po sobě jdoucích cyklů impregnace a karbonizace/grafitizace má za úkol maximalizovat hustotu matrice. Důsledkem toho mají nahromaděné vrstvy v okolí každého vlákna tendenci praskat a způsobují tak značnou mikropórovitost. Na obrázku 18 je tato situace schematicky znázorněna. [26, 27].

Tabulka 4 Organické kapaliny vhodné k impregnaci [27]

kapalina	poznámka
smoly	využívají se různé zdroje např. černouhelný dehet, olejový dehet
fenolické pryskyřice	-
polyakrylová kyselina	-
fenol-formaldehydová pryskyřice	amorfní matrice
polyfurfuryl alkohol	-
polyimidová pryskyřice	-



Obr. 18 Schematické znázornění mikrostruktury

- a) uhlíkové matrice vyrobené CVI metodou
b) opakovanými cykly impregnace kapalným prekurzorem a karbonizací [26]

Stupeň grafitzace se projeví v oblasti základních vrstev, ovšem obecně je vysoce závislý na použitých teplotách při zpracování. Vyššími teplotami je možné strukturu normalizovat, ale nelze jimi odstranit jemnou pórovitost nebo mikrotrhliny [26, 27].

6.1.3 Pevné impregnace

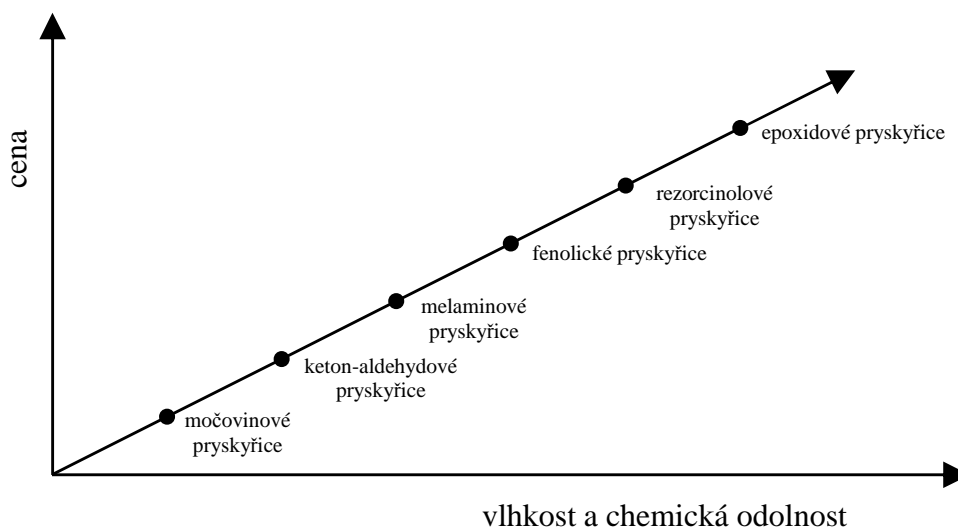
V roce 2005 Tse-Hao Ko a kol. [28] provedli experiment s přidáním sazí do kompozitu, jehož prekurzorem byla termosetová pryskyřice.

Bylo zjištěno, že okolo přidanych částic v matrici došlo k růstu vrstev krystalického uhlíku. Výška poskládaných rovin s přídavkem 10 hmot. % byla o 200 % vyšší než u materiálu, který saze neobsahoval. Díky uspořádanosti struktur kolem částic se snižuje pórovitost v matrici a materiál získává vyšší pevnost v ohybu o cca 300 % [28].

V roce 2013 publikovali Dhruv Bansal a kol. [36] práci zaměřenou na studium struktury a vlastností uhlíkové matrice vyrobené z fenolických pryskyřic plněných jednak uhlíkovými nanotrubičkami, jednak uhlíkovými destičkami. V práci je podrobně popsán postup přípravy plněných fenolických pryskyřic, analýza jejich vlastností včetně studia reologických vlastností plněné pryskyřice. Dále je diskutována jejich vhodnost pro densifikaci C/C kompozitů.

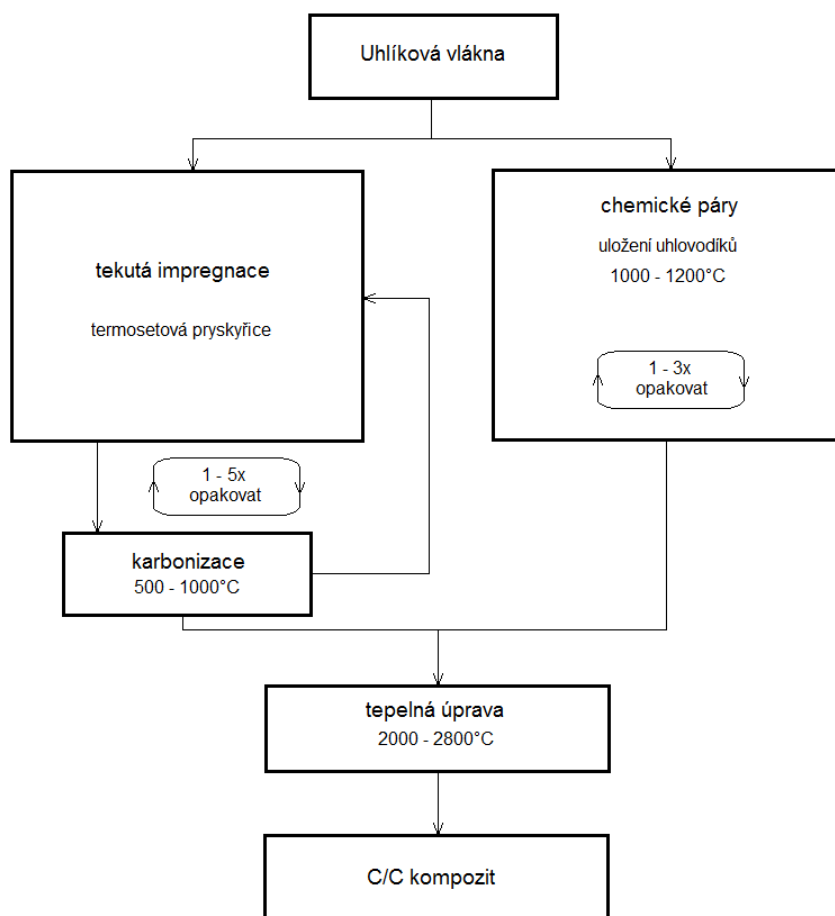
7 Termosetové pryskyřice

Termosety představují druh plastů, které při působení vyšší teploty přechází do nevratně netavitelného stavu. To znamená, že po opětovném zahřátí nedochází k tečení materiálu. Polymery jako např. nenasyčené polyestery epoxidové nebo fenolické pryskyřice mají charakter viskózní kapaliny s konzistencí řídkého medu, který je tvořen relativně nízkými makromolekulami. Vytvrzování mezi nimi způsobí vznik chemických vazeb a 3D polymerní síť s různou hustotou. Vlastnosti v závislosti na ceně různých druhů pryskyřic jsou vyjádřené v grafu 1 [29].



Graf 1 Vlastnosti versus cena zesíťovaných pryskyřic [34]

Prýskyřice jsou snadno zpracovatelné a lze je bez obtíží impregnovat do forem. Při polymerizaci, která probíhá při nízkých teplotách (cca 250°C), vzniká vysoce zesíťovaná struktura odolná teplotám do 3000°C. Výtěžek uhlíku se pohybuje okolo 60 %. Znamená to, že hustota kompozitu může být negativně ovlivněna nízkou hustotou matrice. Termosety se používají k impregnaci vláknitých substrátů, které je následně zapotřebí kvůli zvýšení hustoty několikrát karbonizovat – viz obrázek 19 [33].

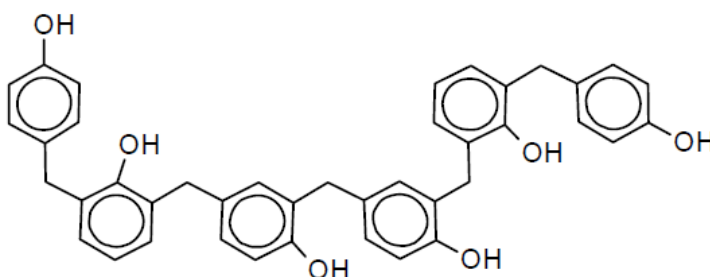


Obr. 19 Srovnání a znázornění principu výroby C/C kompozitu z tekutého a plynného prekurzoru [32]

7.1 Fenolické pryskyřice

Fenoplasty označujeme polykondenzáty fenolu, jeho deriváty a aldehydy. Nejpožívanějším zástupcem aldehydů je formaldehyd. Makromolekulární látky mohou reagovat v kyselém i zásaditém prostředí.

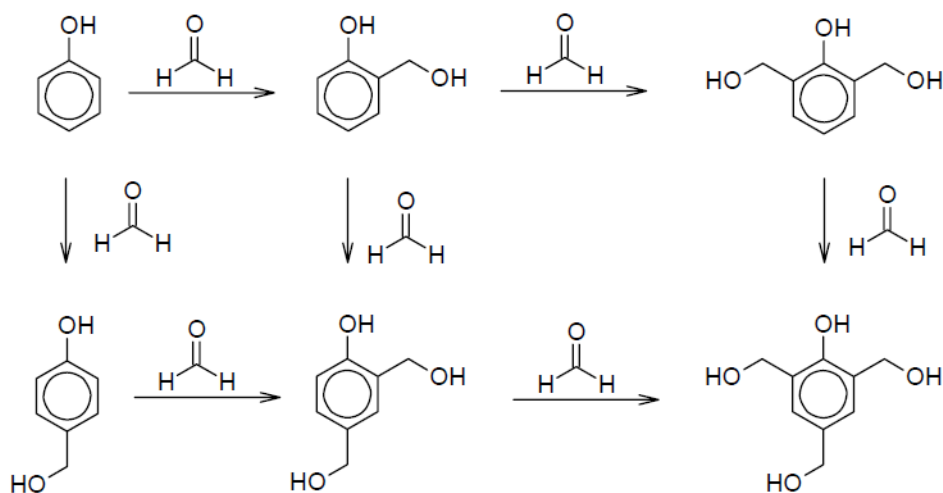
Lineární polymery, označované jako novolaky (obrázek 20), vznikají polykondenzací v kyselém prostředí při molárním poměru formaldehyd/fenol menší než 1. Jejich typickým znakem je absence reaktivních (tvrditelných) funkčních skupin a termoplasticita.



Obr. 20 Znáznornění struktury novolaku [30]

Naopak při polykondenzaci provedené v alkalickém roztoku při molárním poměru formaldehyd/fenol větším než 1 vzniká typ pryskyřice označované jako rezol. Rezolem je pojmenované stadium nízkomolekulárních polykondenzátů, které lze rozpouštět v alkoholech nebo vodných alkalických roztocích. Při působení tepla se z něho stává rezit, který je finální fází vytvrzování.

OH skupina, která je vázaná na benzenovém jádře, vykazuje kladný mezomerní efekt, a proto elektrofilní aromatickou substituci formaldehydu směřuje do poloh ortho a para. Děj probíhá v místech s největší hustotou elektronů (obrázek 21) [30, 31].



Obr. 21 Stupňovitá polykondenzace fenolu s přebytkem formaldehydu [30]

PRAKTICKÁ ČÁST

V návaznosti na získané poznatky o densifikaci C/C kompozitů pomocí plnění termosetových pryskyřic uhlíkovými nanočásticemi (např. Bansal [36]) jsme se v této práci zaměřili na možnost snížení pórovitosti C/C kompozit pomocí densifikace prekurzoru matrice nanočásticemi z rozemletých recyklovaných uhlíkových vláken. Výhodou využití těchto nanočástic je jednak cenová dostupnost výchozí suroviny (recyklovaná uhlíková vlákna), jednak relativně malá náročnost přípravy nanočástic s dobře kontrolovatelnou velikostí (vhodné i pro průmyslové aplikace).

Tyto částice byly přidány do fenolické pryskyřice v různých koncentracích, kdy byl sledován zejména nárůst viskozity pryskyřice. Dále byly připraveny vzorky kompozitů uhlík/polymer, které byly finálně karbonizovány při teplotě 1000 °C v inertní atmosféře. V průběhu přípravy vzorků byly sledovány zejména změny ve struktuře kompozitů uhlík/plast (C/P) a uhlík/uhlík. U vzorků C/P byly sledovány i změny mechanických vlastností. Vzorky C/C kompozit se nám vzhledem k problémům s karbonizací bohužel nepodařilo vyrobit v dostatečné velikosti pro vybrané mechanické zkoušky.

8 Fenol-formaldehydová pryskyřice

Cílem první části experimentu bylo vyrobit vhodnou fenol-formaldehydovou pryskyřici rezolového typu. K vlastní výrobě jsme přistoupili proto, že se nám nepodařilo najít dodavatele průmyslově vyráběné pryskyřice, který by byl ochoten ji dodat v množství použitelném pro laboratorní účely. Problematika termosetových pryskyřic vhodných pro přípravu C/C kompozitů je probrána v kapitole 6.

8.1 Syntéza fenolického rezolu

Fenolická pryskyřice vhodná pro karbonizaci vzniká polykondenzací fenolu s formaldehydem, který je vůči fenolu v přebytku (vhodný poměr je zhruba 1:2). V tabulce 5 je výpis chemikálií pro přípravu rezolu a tabulka 6 obsahuje části aparatury, které jsou k syntéze potřebné.

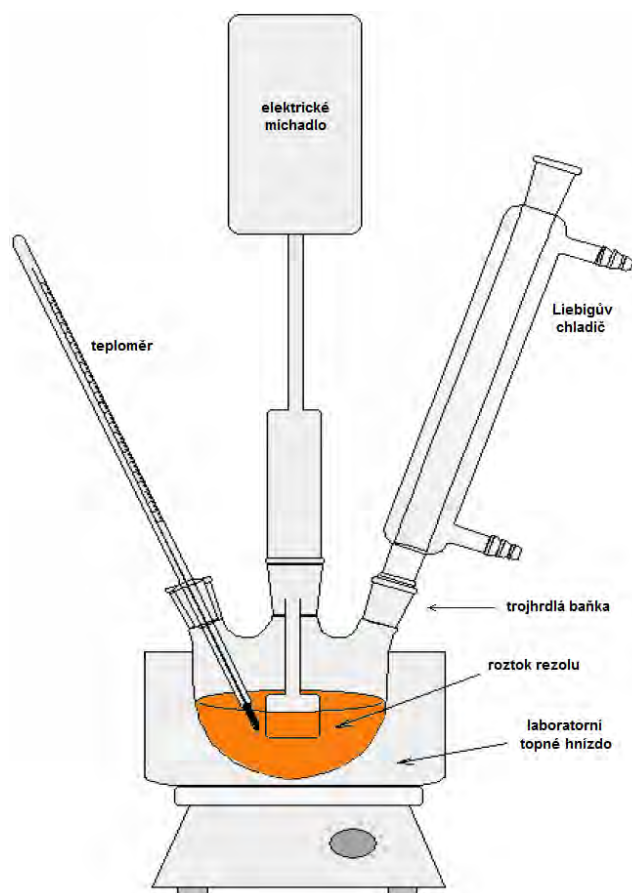
Tab. 5 Seznam chemikálií

látká	množství
fenol	295 ml (316 g; 2,125 mol)
formaldehyd	500 ml (545 g; 5,37 mol) – 37% vodný roztok
hydroxid sodný	10 ml (4 g; 0,16 mol) – 30% vodný roztok
kyselina salicylová	10 ml – etanolový roztok
kyselina octová	2 mol/dm ³

Tab. 6 Přístroje a chemické nádobí

přístroje	nádobí
1x laboratorní topné hnízdo LTHS 2000	1x trojhrdlá baňka (2000 ml)
1x elektrické míchadlo Heidolph RZR 1	1x Liebigův chladič
1x elektrický vaříč	1x teploměr
	3x kádinka
	1x navažovací lžička
	1x skleněná tyčinka

V digestoři jsme sestavili aparaturu – viz obrázek 22. Nejprve bylo nutné ve vodní lázni rozpustit fenol, protože se za běžné teploty jedná o pevnou látku. Následně se 295 ml kapaliny nalilo do trojhrdlé baňky, smísilo s 500 ml CH₂O a 10 ml 30% roztoku NaOH. Směs se za stálého míchání udržovala na teplotě 75 °C po dobu 120 minut.



Obr. 22 Aparatura pro syntézu fenolického rezolu

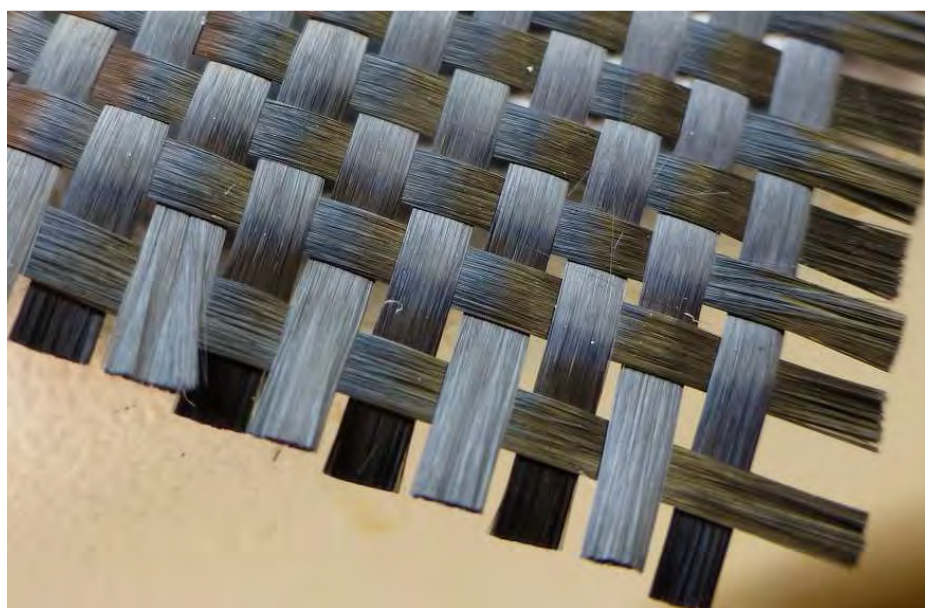
S přibývajícím časem se odstín roztoku mění od světle žlutého, až po tmavě oranžový viz obrázek 23. Tato barva je příčinou nárůstu molekulové hmotnosti pomalu vznikajícího rezolu. Asi po 90 minutách přidáváme etanolvý roztok kyseliny salicylové, která prodlužuje skladovací dobu pryskyřice. Celá polykondenzace se ukončí srovnáním pH původně zásaditého roztoku přidáním 2 M CH_3COOH na hodnotu 7 – 7,5.



Obr. 23 Komparace směsi na začátku a na konci syntézy

9 Příprava C/C kompozitu

Dalším krokem experimentu byla příprava vzorků kompozitního materiálu, jehož matrici tvoří fenolická pryskyřice bez a s aglomeráty nanočástic uhlíku. Jako výztuž byla použita uhlíková tkanina *Havel composites 1/1* v plátňové vazbě o plošné hmotnosti 200 g.m^{-2} (viz obrázek 24). Vzhledem k předchozím zkušenostem s přípravou a analýzou kompozitních vzorků na pracovišti KMI [2, 16, 17] byly připraveny kompozity se čtyřmi vrstvami uhlíkové tkaniny málo lisované, abychom mohli dobře studovat strukturu matrice.



Obr. 24 Uhlíková tkanina *Havel composites*

9.1 Nanočástice uhlíku

Po přípravě fenolické pryskyřice bylo třeba připravit nanočástice uhlíku pro její plnění. K tomuto účelu jsme využili mletá recyklovaná uhlíková vlákna **Torayca T 800 HB**, která se následně v daných poměrech smísila s fenolickou pryskyřicí. Podobně jako saze (viz kapitola 5.1.1.3) plní částice funkci nosičů nových vrstev krystalického uhlíku, které by mohly vézt ke snížení pórovitosti C/C kompozitu.

9.1.1 Mletí vláken

Přístroj **Fritsch**, který je určený pro přípravu nanoprášků technikou mletí, obsahuje 2 uzavíratelné komory s keramickou výplní – viz obrázek 25.

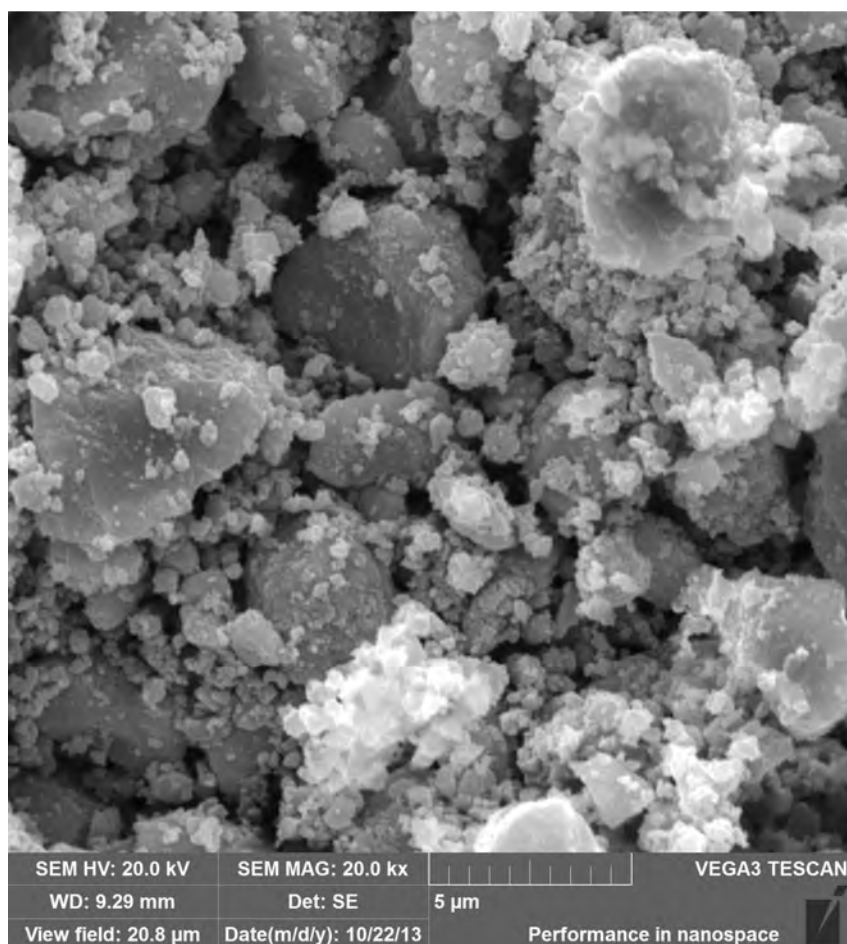


Obr. 25 Mlecí nádoba Sinterkorund

Nanomlýnek je schopen přípravy částic za mokra i za sucha. Pro drcení uhlíku bylo zvoleno suché prostředí. Případná kombinace s rozpouštědly by vlivem fyzikálně-chemických dějů mohla způsobit explozi. Vodu bychom zase obtížně od částic separovali.

Vlákna se nůžkami nastříhala na kratší a spolu s mlecími kuličkami se vložila do mlecích nádob. Jejich hmotnosti v obou nádobách bylo nutné zachovat stejné.

Materiál byl podroben celkem šesti cyklům mletí při rychlosti 850 ot. /min po dobu 3 minut. V průběhu mletí jsme velikost částic kontrolovali na elektronovém rastrovacím mikroskopu *Vega® TESCAN* – viz obrázek 26. Prášek se po vyjmutí z nádob opatrně přesypal a uskladnil do petriho misky. Více snímků částic uhlíku obsahuje příloha 1.



*Obr. 26 Snímek z rastrovacího mikroskopu
aglomerátů z rozemletých uhlíkových vláken Torayca T 800 HB*

Vzhledem k předpokládané toxicitě nanočástic (více [18]) bylo po celou dobu experimentu nutné používat ochranné pracovní pomůcky (OPP) viz tabulka 7.

Tab. 7 Seznam pomůcek pro mletí vláken

výpis položek
nanomlýnek Fritsch premium line – pulverisette 7
mlecí kuličky (d = 10 mm)
miska mlecí Sinterkorund DDM č. DM403708
miska mlecí Sinterkorund DDM č. DM403709
uhlíková vlákna
elektronový mikroskop Vega® TESCAN
petriho misky
nůžky
ochranné brýle
respirátor
pryžové jednorázové rukavice
ochranný oděv - plášť

9.2 Impregnace

Připravili jsme si 3 suspenze rezolu obsahující 0,5 %, 1 % a 2 % částic uhlíku na 100 g pryskyřice viz obrázek 27. Pomocí tyčinky jsme orientačně sledovali viskozitu pryskyřice (postup jsme převzali z [36]). Při použití vyššího objemu částic došlo ke ztuhnutí pryskyřice, takže přestala být vhodná pro smáčení uhlíkových vláken.

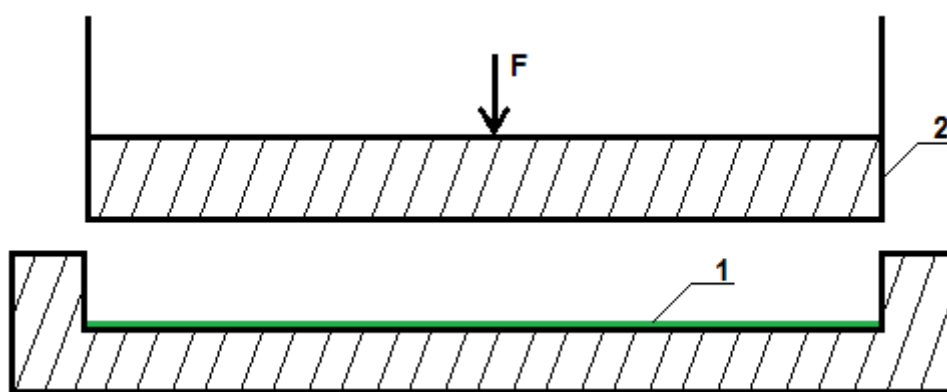


Obr. 27 Pryskyřice s různými obsahy uhlíku

Z tkaniny bylo z důvodu zachování dostav nastříháno 32 proužků ve směru osnovy a 32 ve směru útku, každý o rozměru 210 x 60 mm. Následovala oboustranná impregnace na voskovém papíře pomocí štětce a naskládání těchto tkanin do čtyř vrstev. Na závěr se pro srovnání natřela i dvojice vzorků (ve směru osnovy a útku) pryskyřicí bez obsahu uhlíku. Aby došlo k dostatečnému prosycení pryskyřicí, nechali jsme materiál před procesem vytvrzování 24 hodin odležet.

9.3 Příprava C/P kompozit

Po zavadnutí rezolu se naimpregnované tkaniny umístily ve čtyřech vrstvách do lisovacích forem pro přípravu vzorků (viz obrázek 28) a vložily do sušárny, kde se po dobu 24 hodin při teplotě 125 °C pomalu vytvrzovaly. Byla volena nižší teplota vytvrzování s ohledem na obsah vody v rezolu, která by svým rychlým únikem za vyšší teploty mohla způsobit porušení struktury kompozitu nebo expanzi pryskyřice z formy. Objemovou roztažnost (přebytek pryskyřice) bylo ovšem možné pozorovat u každého vzorku. Důvodem tohoto jevu byl již zmíněný transport vody z nezreagovaného formaldehydu pryč z kompozitu. Výsledný produkt tohoto procesu je tzv. zelený kompozit, tj. kompozit tvořený s uhlíkovou výztuží a polymerní matricí (C/P kompozit). Část těchto vzorků byla připravena pro proces karbonizace, část byla podrobena strukturní analýze a testování mechanických vlastností.



Obr. 28 Forma k lisování kompozitu

(1 – zelený kompozit; síla F odpovídá hmotnosti (zátěži) části formy 2)

9.3.1 Analýza struktury a vlastností

9.3.1.1 Stanovení pevnosti v rázu

Zkoušky rázem se využívá ke zjišťování houževnatosti a křehkosti materiálu. Cílem zkoušky bylo zjistit, kolik práce nebo energie se spotřebuje na porušení zeleného kompozitu. Velikost zkušebních vzorků je cca 80 x 10 mm ve směru osnovy i útku. Tloušťka a šířka v předpokládaném místě přeseknutí byla odečtena digitální posuvkou.

Preparát se umístí do vodorovné polohy na podpěry Charpyho rázového kladiva – viz obrázek 29. Po uvolnění beranu kladivo volně padá na střed kompozitu mezi podpěry. Po přeražení je odečtena hodnota spotřebované energie udávaná v joulech. Pevnost v rázu vyjádříme vztahem (4).

$$a_{CN} = \frac{E_C}{h * b} * 1000 \quad (4)$$

a_{CN} pevnost v rázu (rázová houževnatost) [kJ.m⁻²]

E_C energie spotřebovaná při přeražení preparátu [J]

h tloušťka preparátu [mm]

b šířka preparátu [mm]

Aby byl výsledek zkoušky kompletní, pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Vega[®] TESCAN (REM) se nasnímal mikrostruktura přeraženého místa zeleného kompozitu.



Obr. 29 Přístroj LabTest® CHK 50J – Charpyho rázové kladivo,
vpravo detail kladiva

9.3.1.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (REM)

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Vega® TESCAN byla vyhodnocena mikrostruktura studovaných kompozitů. Vega je plně počítačem řízený rastrovací elektronový mikroskop (REM). Systém ke zkoumání povrchů preparátů využívá velké zvětšení a vysokou hloubku ostrosti, která může být až 300x vyšší než u optické mikroskopie. Z důvodu dobré vodivosti pozorovaného materiálu je nutné povrchy kompozit pokovit slabou vrstvou zlata (< 10 nm). Takto připravené vzorky jsou umístěné do komory mikroskopu s vysokým vakuem.

9.4 Karbonizace C/P kompozit

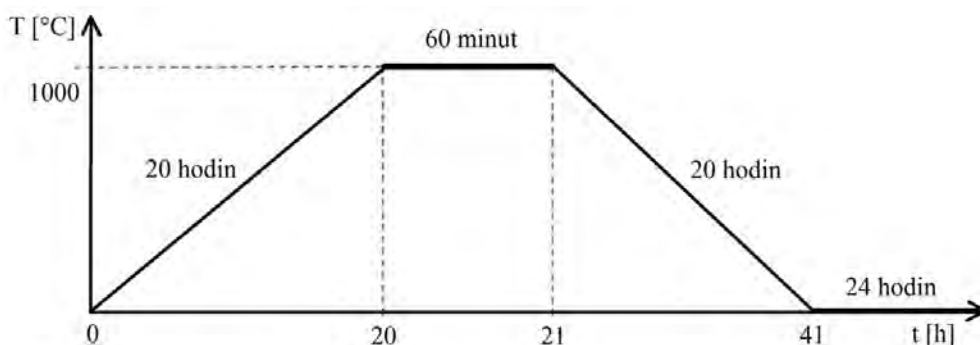
Vzhledem k tomu, že jsme měli na KMI k dispozici novou pyrolizační pec, která bohužel není zcela zatěsněná, bylo před pyrolýzou vlastních zelených kompozit nejprve nutné vyzkoušet možnosti pyrolýzy uhlíkových materiálů (není možné zabránit přístupu kyslíku), maximální teplotu pyrolýzy uhlíků, časově-teplotní režim pyrolýzy a vhodně zvolit způsob dávkování inertního plynu (minimalizace obsahu kyslíku). V tabulce 8 jsou uvedeny štičkové hodnoty použité pyrolizační pece.

Tab. 8 Technická dokumentace pyrolyzační pece Svoboda

typ	předehřívací PP80-N3	výrobní číslo	3. 12. 2012-1
jmenovité napětí	3x400 ~V, 50 Hz	jmen. top. příkon	12,00 kW
jmenovitá teplota	1300 °C	ochranná atmosféra	argon
krytí	IP 20	prostředí	normální
motor	0,43 kW; ~V, 50 Hz; A	otáčky/minutu	910

9.4.1 Pyrolyzační pec – KMI

Testovací uhlíkové materiály byly vloženy do elektrické pece s připouštěnou atmosférou Ar určenou pro pyrolýzu vláknových kompozit. Argon je stabilnější za vyšších teplot než např. dusík (až do cca 1500 °C). Na ovládacím panelu se dle navržených časově-teplotních režimů pyrolýzy nastavily jednotlivé kroky. Příklad režimu karbonizace při 1000 °C s rychlostí ohřevu 50 °C za minutu je v grafu 2.



Graf 2 Průběh tepelného zpracování kompozitu

Abychom zjistili, zda zelený kompozit předepsanou teplotu karbonizace vydrží a do prostoru pece z něho nebudou v průběhu vypalování unikat plyny, které by při zvýšení teploty mohly způsobit explozi, podrobili jsme malé části vzorků pilotním zkouškám z důvodu optimalizace časově-teplotních režimů pyrolýzy a nastavení toku inertního plynu. Vytvrzené vzorky se tedy nejdříve pyrolyzovaly při 400 °C, 500 °C a nakonec při 800 °C. Bohužel při této teplotě se nám už nepodařilo optimalizovat výplach pece inertním plynem tak, abychom zabránili spálení vzorku vzdušným kyslíkem. Vzhledem k náročnosti procesu jsme proto požádali o spolupráci kolegy z KNT, kteří disponují zatěsněnou pyrolizační pecí.

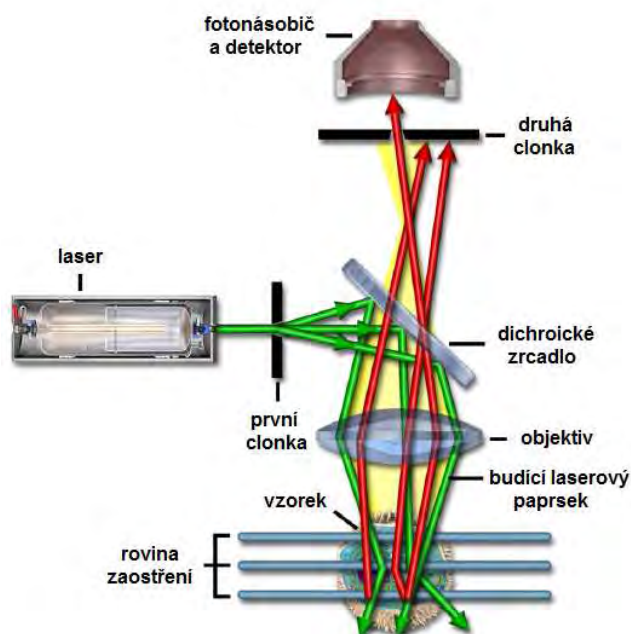
9.4.2 Pyrolyzační pec – KNT

Při této pyrolýze byly do křemenné trubice umístěné v tepelně izolované komoře na lodičku položeny všechny zelené vzorky. Bylo nezbytné zohlednit velikost válcové komory, a tak se kompozity musely rozměrově přizpůsobit na 30 x 10 mm. Inertní atmosféru zde vytváří dusík (N_2). Časově-teplotní režim karbonizace vzorků byl nastaven dle grafu 2. Bohužel v tomto zařízení je možné připravit pouze malé vzorky, které neumožňují provedení standardních mechanických zkoušek. Proto byla u takto karbonizovaných kompozit provedena pouze analýza jejich mikrostruktury pomocí konfokální laserové a elektronové rastrovací mikroskopie.

10 Konfokální laserová mikroskopie

Jedná se o kombinovanou zobrazovací techniku, která je díky vysokému rozlišení, vynikajícímu kontrastu a širokému rozsahu zvětšení mezičlánkem optické a elektronové rastrovací mikroskopie a to bez nutnosti dalších úprav vzorků (REM – pokovování). Bodovým rastrováním laserového paprsku a konfokálního systému je dosaženo 3D (trojrozměrné) zobrazení povrchu materiálů.

Konfokální optika představuje systém, kde je v místě konfokální roviny (opticky sdružené místo s polohou zaostření) umístěna clonka se šterbinou, která má za úkol odstraňovat světlo přicházející z míst mimo polohu zaostření, tzn. z oblasti mimo obrazovou rovinu objektivu. Část vzorku, z něhož bylo světlo odstraněno, se zcela zatemní a prostorový vzorek je možné rozdělit na optické řezy, a tedy snímat roviny zaostřených bodů v optické ose Z. Takto získané řezy se následně softwarově složí a vznikají výškové obrazy. Ve srovnání s běžným optickým mikroskopem se světlo přicházející z jiných částí než z roviny zaostření překrývá se světlem tvořící obraz a výsledek je tudíž rozmazaný. Princip je znázorněn na obrázku 30.

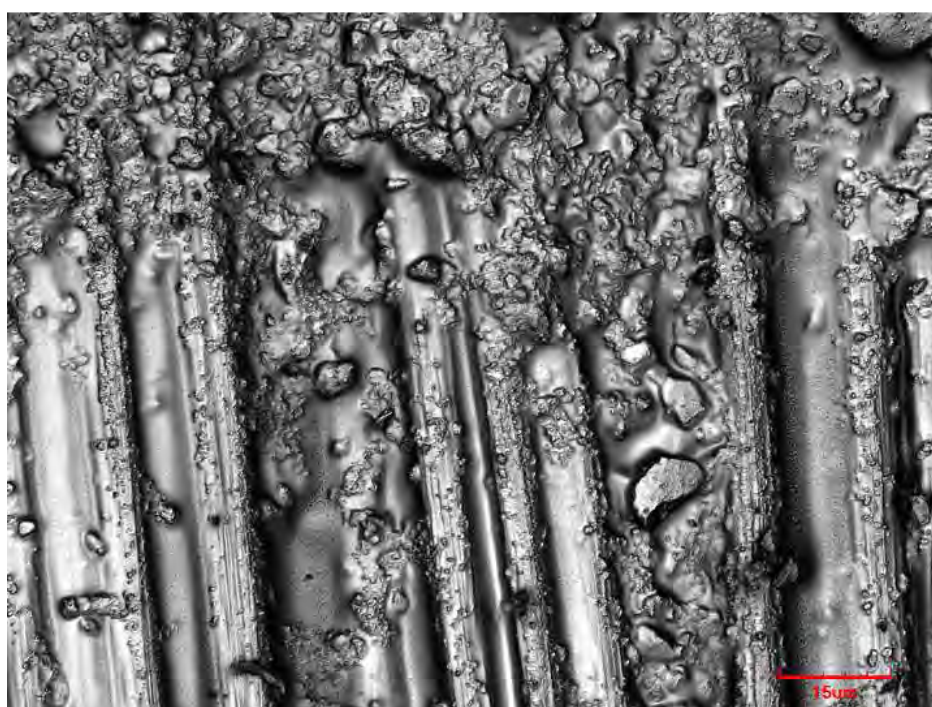
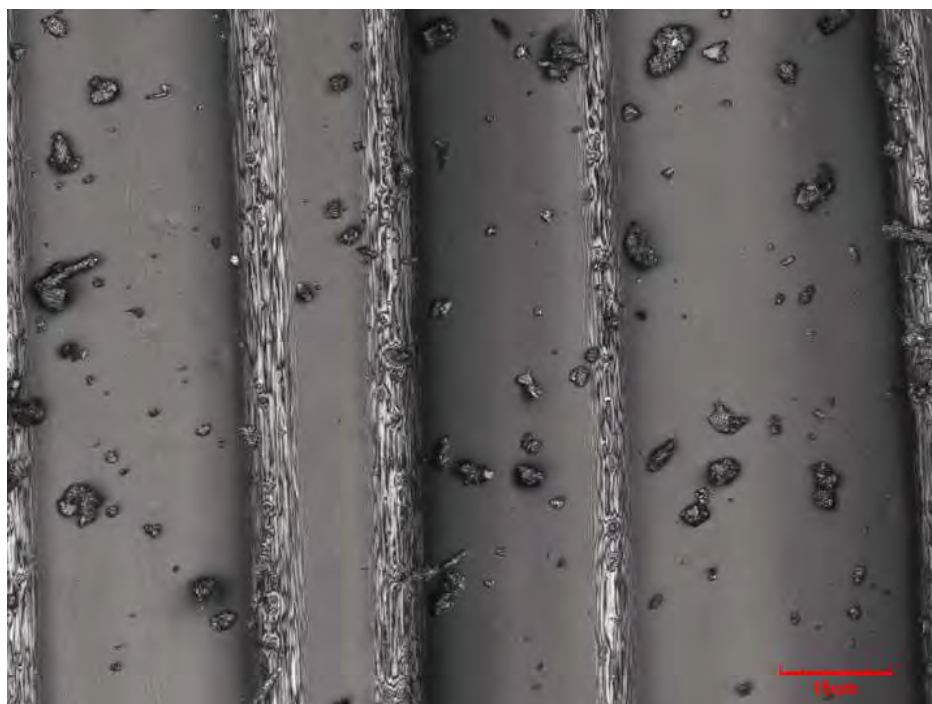


Obr. 30 Schéma laserového konfokálního mikroskopu [14]

10.1 Mikroskopie vzorků

Při 100x zvětšení jsme sledovali povrch zeleného a karbonizovaného kompozitu – viz obrázky 31. Cílem pozorování bylo prokázání růstu nových rovin uhlíku okolo nadrcených aglomerátů recyklovaných vláken.

Abychom vyloučili náhodnost mikroskopovaných oblastí, každý vzorek byl snímán na 3 i více místech jeho plochy. Ve vyhodnocení práce je uvedena komparace preparátů se všemi podíly částic, ostatní snímky jsou v přílohách 2 a 3.



*Obr. 31 Kompozit obsahující 2 % uhlíkových částic,
zelený (nahore) a karbonizovaný (dole)
(OLS 3000 – Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*

11 Pórovitost kompozitních vzorků

Cílem poslední části experimentu je ověřit předpoklad, zda pórovitost kompozitu se vlivem nově vzniklých krystalických oblastí skutečně snížila. Pro srovnání byly opět nasnímány vzorky zeleného a karbonizovaného kompozitu.

Preparát se upevnil mezi čelisti svěraku pod barevnou digitální kameru *Nikon DS-5M* s objektivem *NAVITAR* a zdrojem osvětlení *SCHOTT KL 2500 LCD* – viz obrázek 32. Snímky byly pořizovány v prostředí obrazové analýzy *NIS Elements*, kde byla dále nastavena kalibrace a expoziční čas obrazu.



Obr. 32 Sestava pro makroskopické pozorování

12 Vyhodnocení výsledků experimentu a jejich diskuse

V této části práce jsou obsaženy výsledky všech zkoušek a pozorování celého experimentu. Na základě získaných snímků a mechanických parametrů připravených kompozitních vzorků jsme vyhodnotili možnost densifikace uhlíkové matrice částicemi z recyklovaných uhlíkových vláken a jejich vliv na pórovitost kompozit typu uhlík/uhlík. Výsledné hodnoty jsou uspořádané do tabulek a grafů.

12.1 Vyhodnocení pevnosti v rázu

Odečtené a vypočítané hodnoty podle vztahu (4) jsou umístěné do tabulek 9 a 10. Z grafu 3 je patrné, že energie spotřebovaná při přesečnutí vzorků se zvyšuje s vyšším obsahem namletých částic v matrici. Pouze u vzorku, jehož výztuž byla orientovaná ve směru osnovy s obsahem 2 % uhlíku v matrici, nedošlo ani po 5 opakování k jeho přeražení, ale delaminaci vrstev. Kladivo při hodnotě 3,38 J pouze materiál narušilo.

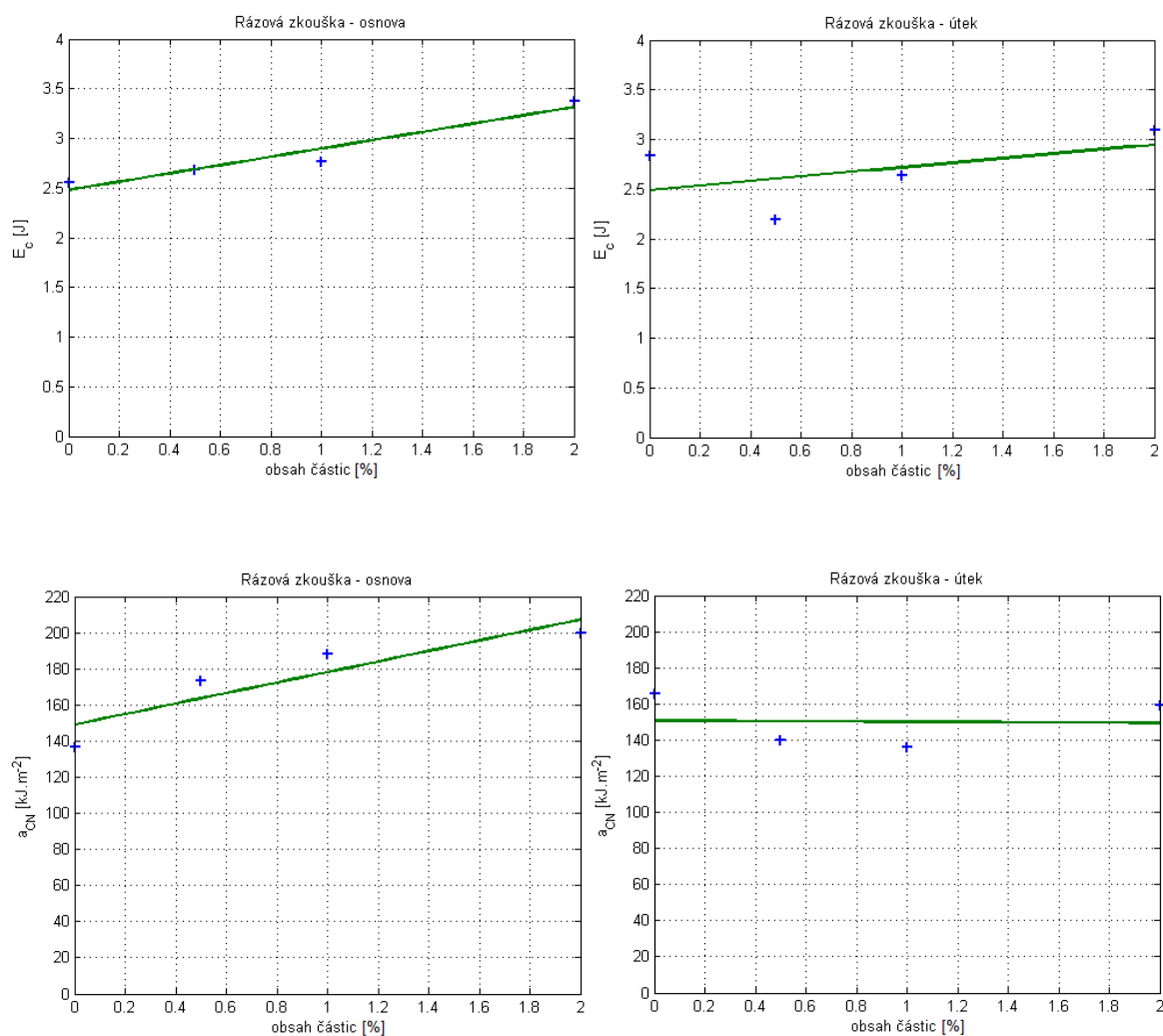
Tab. 9 Výsledky zkoušky pevnosti v rázu zelených kompozit – výztuž ve směru osnovy

obsah částic [%]	tloušťka vzorku h [mm]	šířka vzorku b [mm]	spotřebovaná energie E_C [J]	pevnost v rázu a_{CN} [kJ.m ⁻²]
0	1,44	12,96	2,55	136,64
0,5	1,21	12,78	2,68	173,31
1	1,21	12,15	2,77	188,42
2	1,25	13,54	3,38	199,7

Tab. 10 Výsledky zkoušky pevnosti v rázu zelených kompozit – výztuž ve směru útku

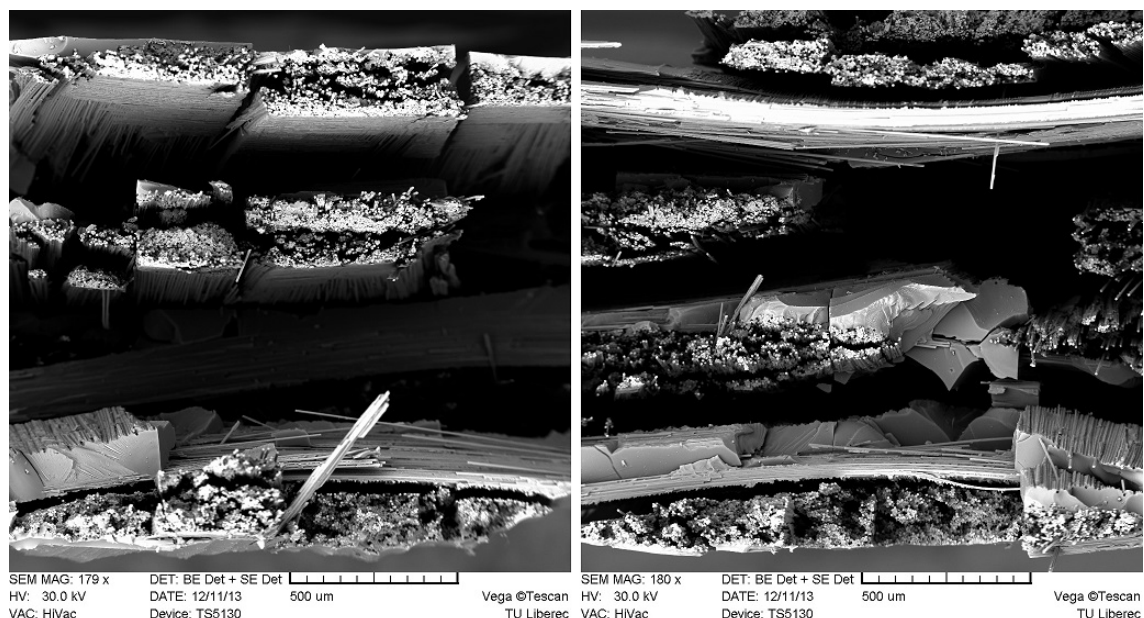
obsah částic [%]	tloušťka vzorku h [mm]	šířka vzorku b [mm]	spotřebovaná energie E_C [J]	pevnost v rázu a_{CN} [kJ.m ⁻²]
0	1,33	12,89	2,84	165,66
0,5	1,22	12,84	2,19	139,8
1	1,39	13,95	2,64	136,15
2	1,46	13,3	3,09	159,13

V případě osnova, kde pevnost v rázu s obsahem částic plynule roste, zkouška provedená na vzorcích s výztuží ve směru útku vykazuje jiné chování. Jednou z příčin diferencí může být příliš nízký tlak při zatížení kompozitu v průběhu procesu vytvrzování, který samozřejmě ovlivňuje výslednou soudržnost materiálu po vytažení z formy. Vrstvy se poté mají tendenci oddělovat, a tudíž není vyloučen vznik těchto defektů, což na výslednou pevnost vliv.

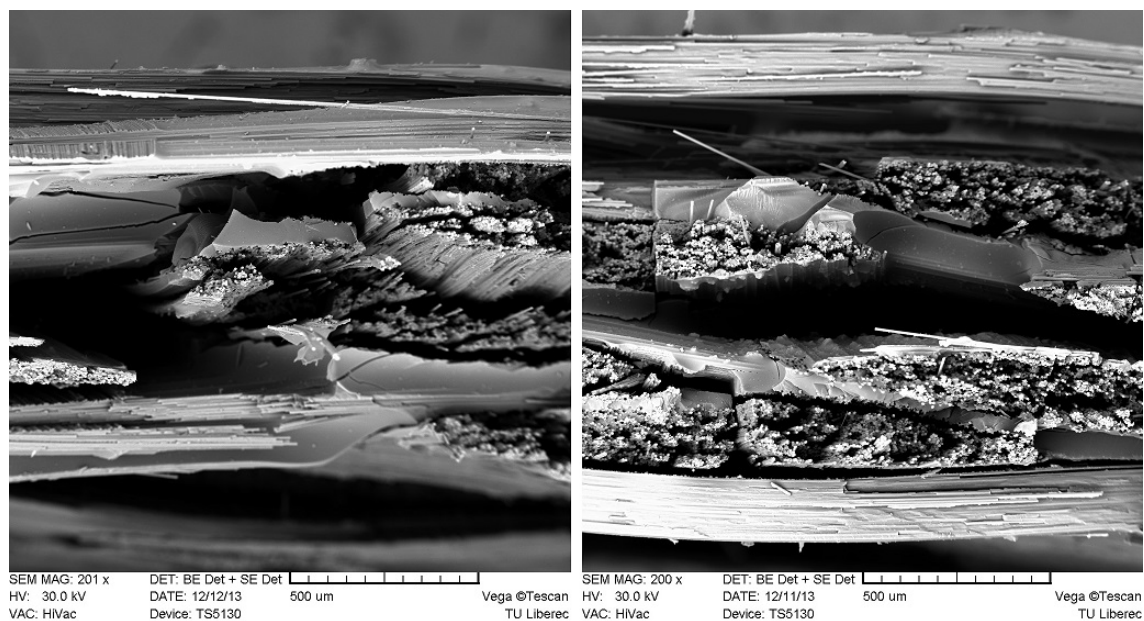


Graf 3 Zhodnocení rázové zkoušky – spotřebovaná energie při přeražení vzorku E_c
a rázová houževnatost materiálu a_{CN}

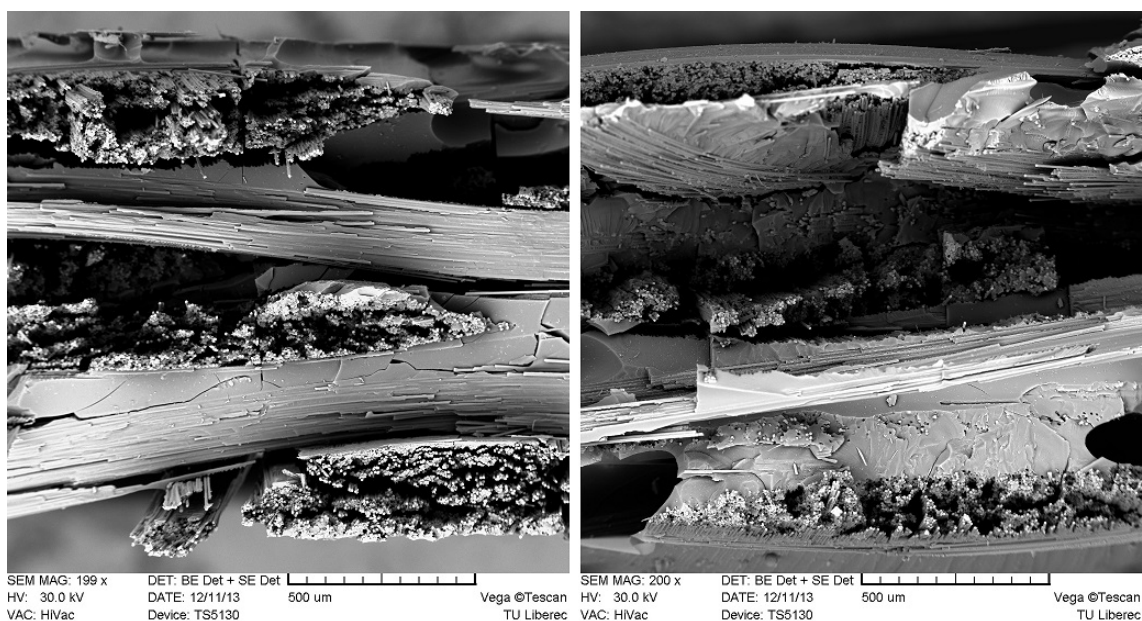
Na snímcích 33, 34, 35 a 36 z rastrovacího elektronového mikroskopu (REM) se projevuje delaminace vrstev výztuže. Ostatní obrázky s nižším zvětšením jsou v příloze 5.



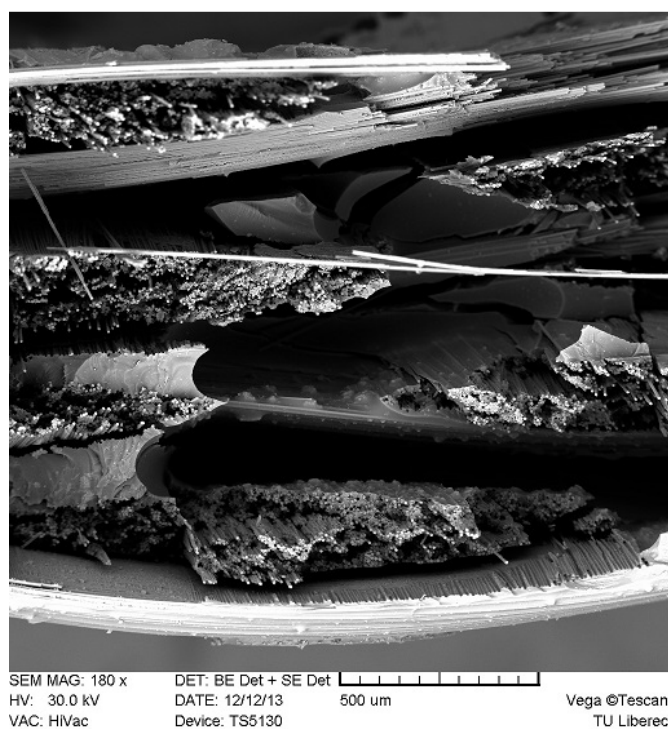
*Obr. 33 Struktura kompozitu neobsahující částice
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 179x zvětšení) a útku (vpravo 180x zvětšení)*



*Obr. 34 Struktura kompozitu obsahující 0,5 % částic
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 201x zvětšení) a útku (vpravo 200x zvětšení)*



*Obr. 35 Struktura kompozitu obsahující 1 % částic
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 199x zvětšení) a útku (vpravo 200x zvětšení)*



*Obr. 36 Struktura kompozitu obsahující 2 % částic
s výztuží ve směru útku při 200x zvětšení*

12.2 Vyhodnocení karbonizace

Jak již bylo zmíněno, abychom se vyhnuli případným negativním dopadům při pyrolýze, vystavili jsme část vzorků pokusnému vypalování.

- **Zkouška A**

Teplotní rampa byla nastavena na 400 °C při konstantní rychlosti ohřevu 50 °C za minutu a plynulého dávkování argonu do prostoru pece. Po ochlazení se na povrchu materiálu objevily póry od unikajících plynů z matrice. Náš výsledek byl pozitivní, a tudíž bylo možné vystavit materiál teplotě vyšší.

Teplotní rampa se již nastavila na 800 °C při konstantní rychlosti ohřevu 50 °C za minutu a plynulým dávkováním argonu. Bohužel při této teplotě došlo ke spálení vzorků (po ochlazení zbyl v peci na keramické podložce jen bílý popel), a proto jsme změnili postupy pyrolýzy.

- **Zkouška B**

V další fázi byla komora spolu se vzorky nejprve vypláchnuta argonem, aby došlo k vytěsnění kyslíku z pece. Poté se současným dávkováním plynu byla opět zvyšována teplota až na 600 °C. Uhlíková tkanina tuto mez částečně vydržela, ovšem mezi vlákny bylo už možné pozorovat jen zbytky matrice – viz obrázek 37.



Obr. 37 Mikrostruktura kompozitu po karbonizaci
(OLS 3000 – Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)

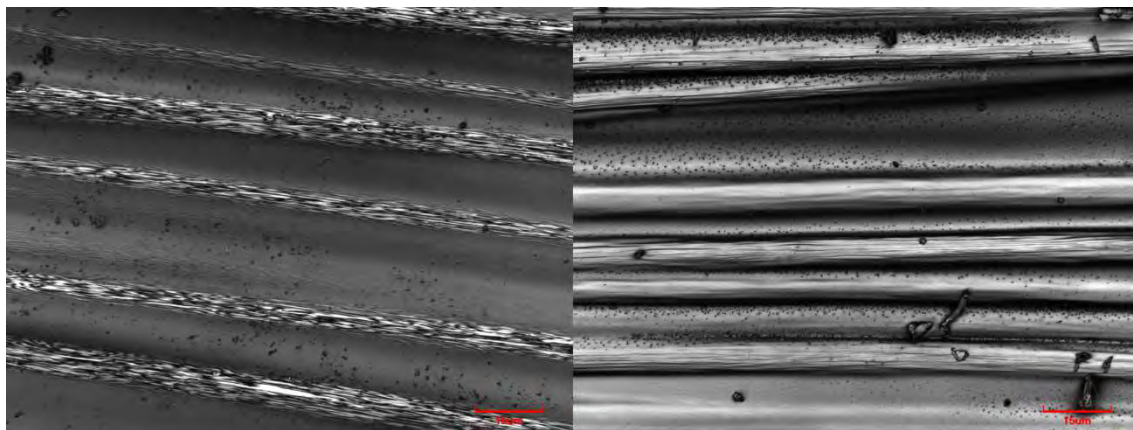
Další zkoušení pyrolýzy na KMI jsme kvůli omezenému množství materiálu, časové náročnosti a nemožnosti ohřevu nad teplotu 600 °C, nad kterou docházelo ke spálení kompozitních vzorků, dále nepodstupovali.

K přerušení experimentu nás vedly 2 hypotézy. Buď námi připravená fenolická pryskyřice není vhodná pro karbonizaci, navíc jsou vzorky zelených kompozit příliš tenké a málo kompaktní, tj. výztuž tvoří malý počet vrstev málo lisované tkaniny, anebo do prostoru pece neustále proniká příliš velké množství vzdušného kyslíku, který způsobuje hoření materiálu. Popř. spálení vzorků způsobuje kombinace obojího. Abychom vyloučili první předpoklad, karbonizaci vzorků (graf 2) jsme nakonec s pozitivním výsledkem realizovali v zatěsněné peci na KNT.

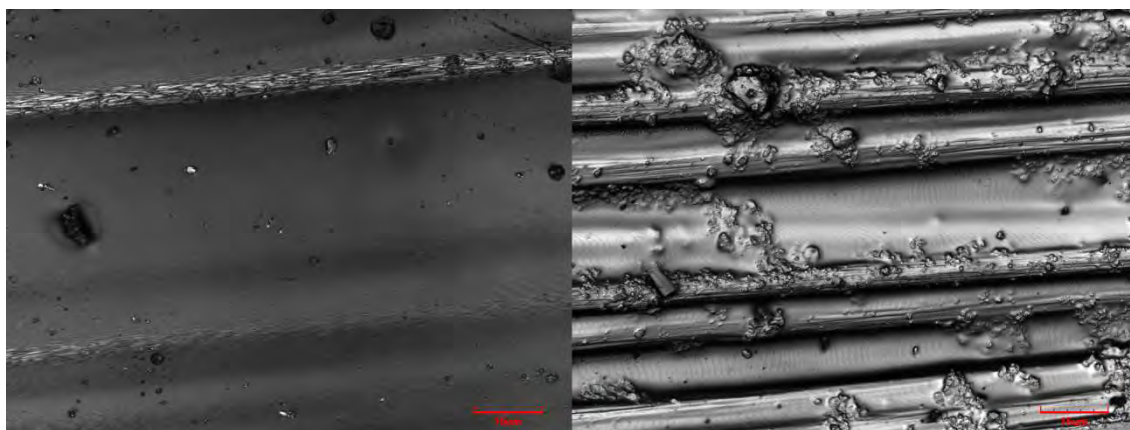
12.2.1 Změny v matrici

Na snímcích 38, 39, 40 a 41 jsou při použití mikroskopu Olympus OLS 3000 srovnané preparáty s různými poměry obsahu uhlíkových částic před (vlevo) a po (vpravo) karbonizaci. Na obrázcích nalezneme bublinkové póry, které vznikaly v průběhu pyrolýzy únikem plynů z matrice. Zásadní změnou ovšem prošly uhlíkové částice. Při tepelném zpracování zeleného kompozitu došlo skutečně k nárůstu nových rovin. Krystalický uhlík vyrostl nejen v matrici mezi vlákny, ale i přímo na nich.

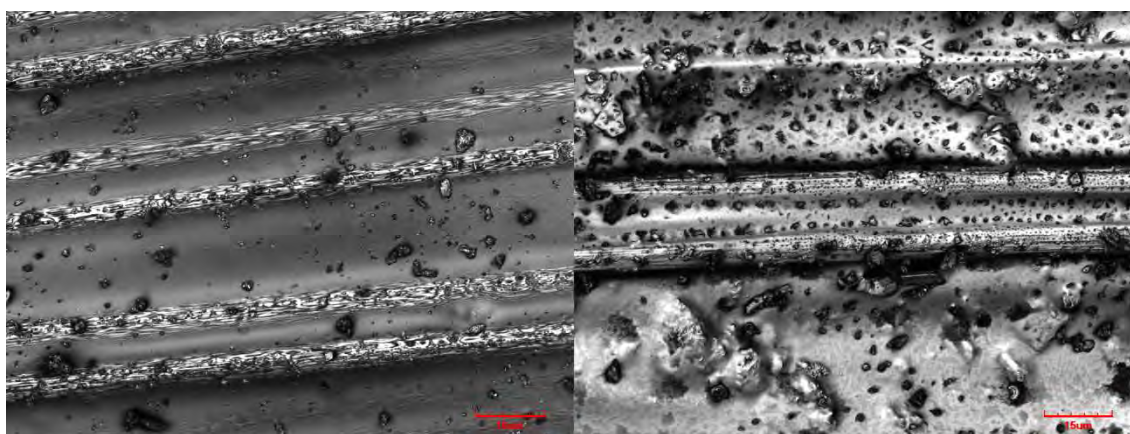
Na snímcích můžeme pozorovat závislost mezi množstvím dotovaných částic, zesíťováním struktury a houževnatostí (viz vyhodnocení pevnosti v rázu). V případě přidání více jak 2 % uhlíku docházelo k rapidnímu zvyšování viskozity fenolického rezolu.



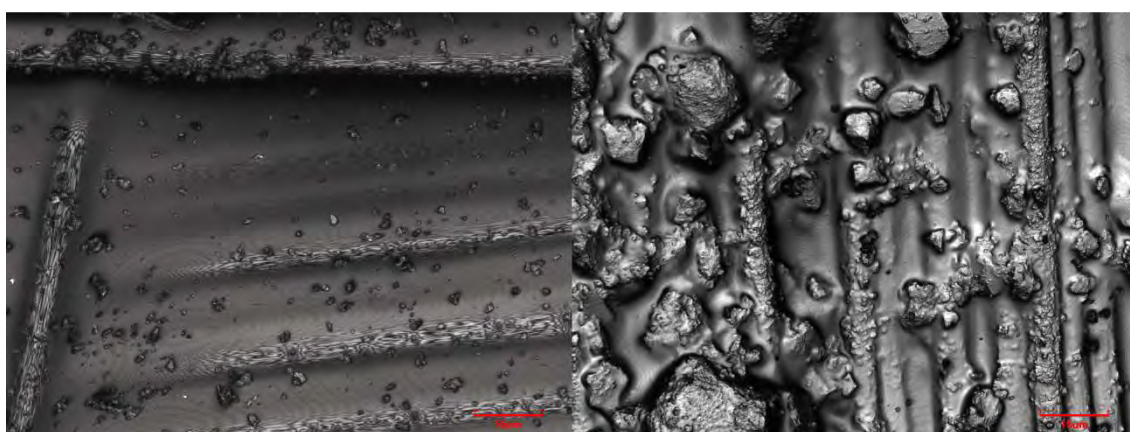
Obr. 38 Matrice neobsahující částice uhlíku (MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)



Obr. 39 Matrice obsahující 0,5 % částic (MPLANAPO 408; 100x/0,95; $\infty/0$)



Obr. 40 Matrice obsahující 1 % částic (MPLANAPO 408; 100x/0,95; $\infty/0$)



Obr. 41 Matrice s obsahem 2 % částic (MPLANAPO 408; 100x/0,95; $\infty/0$)

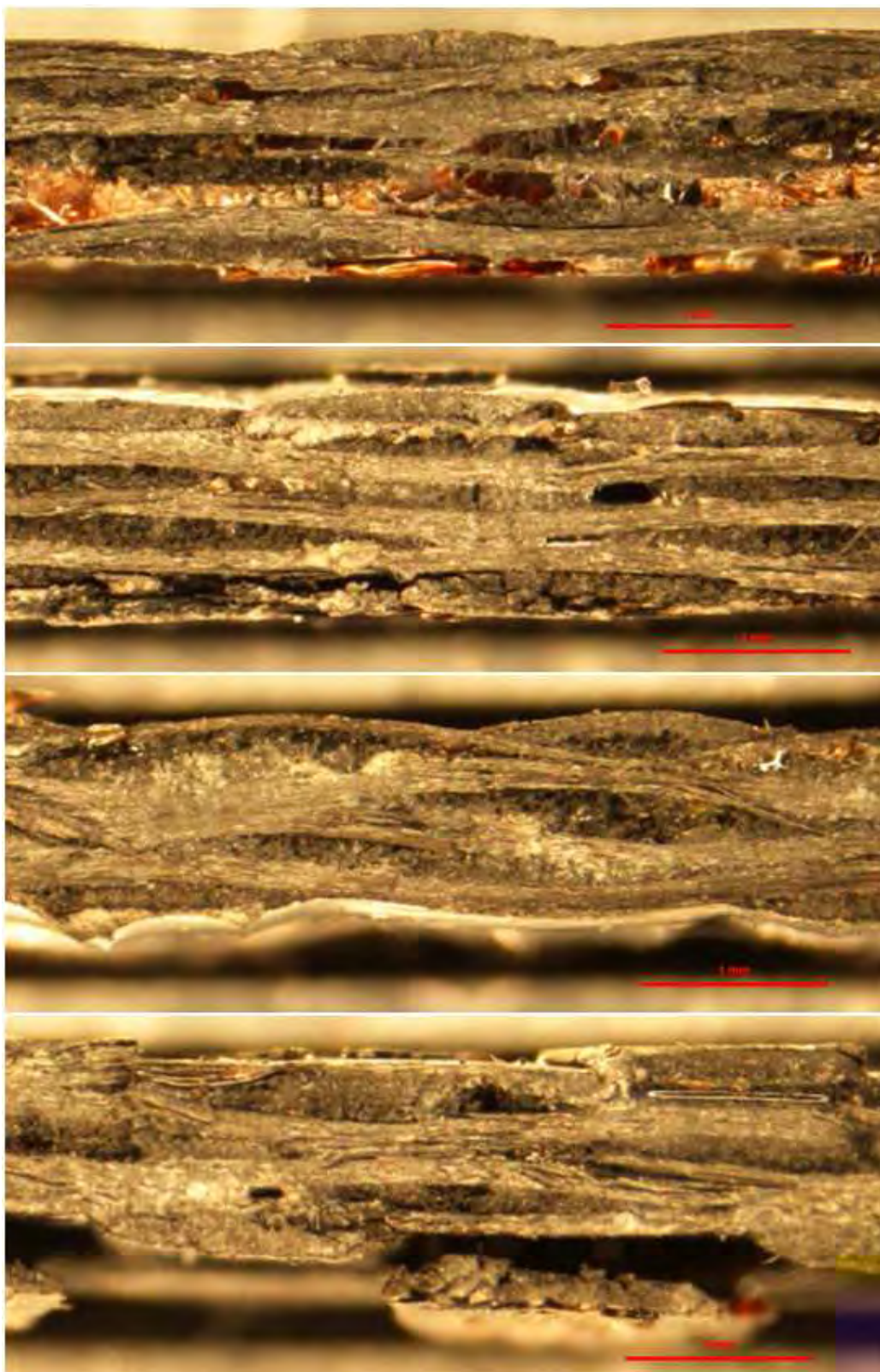
12.3 Vyhodnocení pórovitosti

Výsledné hodnoty jsou bohužel částečně zkresleny několikrát zmíněnou delaminací vrstev (nízká zátěž při lisování) a použitím pily při řezání vzorků ke karbonizaci (vydrolení matrice). Všechny dutiny a trhliny tedy nevznikly pouze v průběhu vytvrzování a karbonizace, ale struktura mohla být narušena při řezání preparátů.

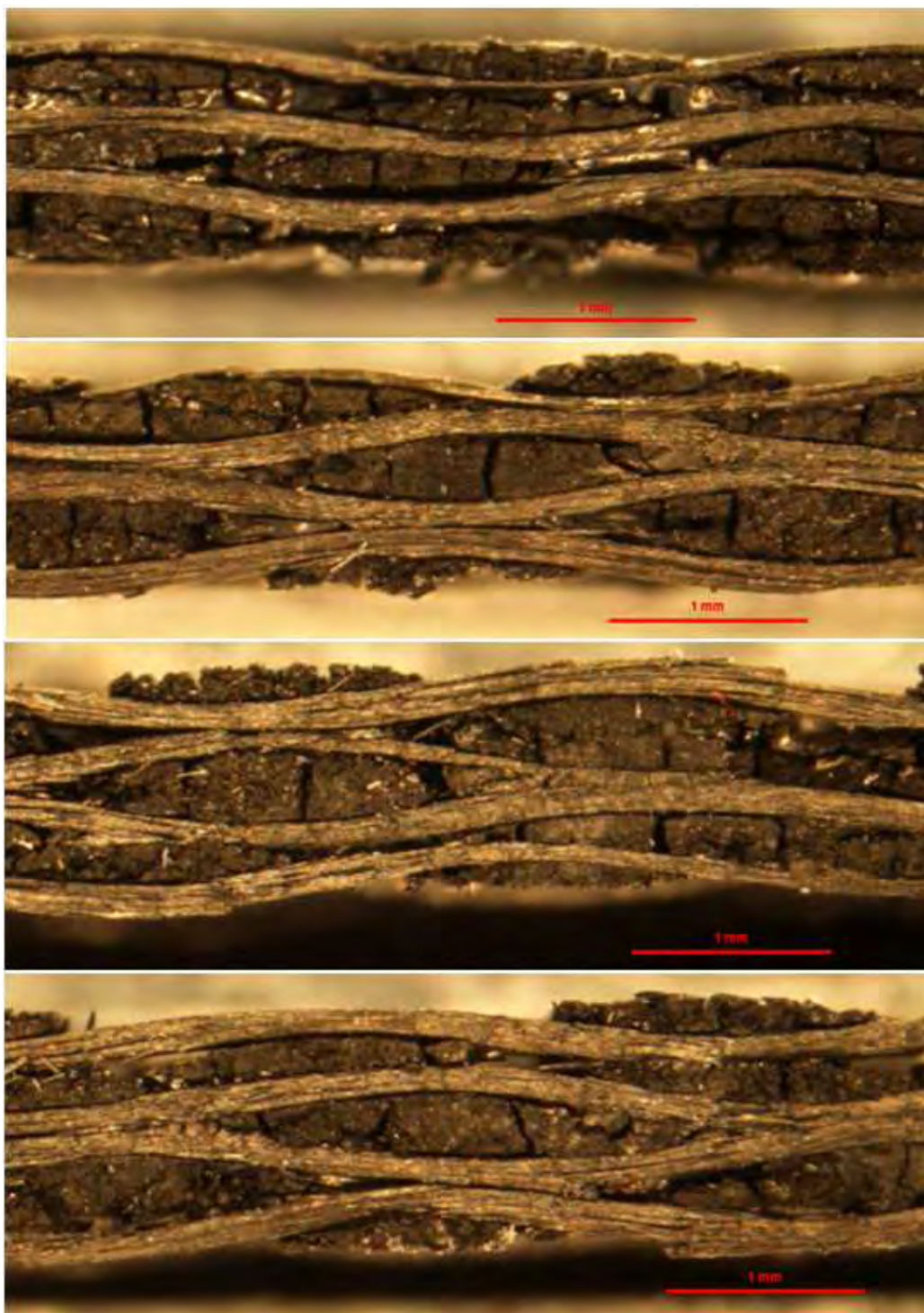
Na obrázku 42, tj. po vytvrzení vzorků, jsou však struktury téměř totožné. Jsou zde na několika málo místech viditelné dutiny vzniklé při úniku vody ve formě vodní páry, která je nízkomolekulární látkou oddělenou při síťování fenolického rezolu.

Nicméně z mikrofotografií struktury karbonizovaných vzorků je patrné, že obsah uhlíkových nanočástic v polymerní matrici (nově vzniklé vrstvy krystalického uhlíku), výrazně snižuje pórovitost materiálu. Největší rozdíl je patrný samozřejmě při porovnání vzorků bez obsahu uhlíkových nanočástic a s obsahem 2 % částic (obrázek 43 tj. horní a dolní snímek). V kompozitu je mnohem méně dutin i trhlín a plocha řezu se potom jeví jako „více naplněná“ matricí. Tento obsah uhlíkových nanočástic se tak jeví jako optimální pro další použití i vzhledem ke stále nízké viskozitě fenolické pryskyřice (dobrá smáčivost vláken).

Další mikrofotografie studované struktury jsou v přílohách 6 a 7.



Obr. 42 Řezy zeleným kompozitem – od shora s 0 %, 0,5%, 1 % a 2 % částic



Obr. 43 Řezy karbonizovaným kompozitem – od shora s 0 %, 0,5 %, 1 % a 2 % částic

13 Závěr

Cílem celé práce bylo ověřit, zda je možné použít uhlíkové nanočástice připravené mletím recyklovaných uhlíkových vláken k densifikaci polymerního prekurzoru uhlíkové matrice a tím snížit pórovitost kompozitu typu uhlík/uhlík.

V návaznosti na dosavadní poznatky o densifikaci C/C kompozitů pomocí plnění termosetových pryskyřic uhlíkovými nanočásticemi byl připraven rozsáhlý experiment, zaměřený na přípravu kompozitních vzorků, od výroby vhodné pryskyřice, přes přípravu uhlíkových nanočástic a jejich směsování s pryskyřicí, až po přípravu zelených (C/P) kompozitů, následně karbonizovaných do podoby kompozitů uhlík/uhlík (včetně optimalizace výrobního postupu). Uhlíkové nanočástice byly přidány do fenolické pryskyřice v koncentracích 0,5 %, 1 % a 2 %, zde byl sledován zejména nárůst viskozity pryskyřice. Dále byly připraveny vzorky kompozitů uhlík/polymer, které byly finálně karbonizovány při teplotě 1000 °C v inertní atmosféře.

V průběhu experimentu byla podrobně studována struktura a vlastnosti jednotlivých kompozitních složek a analyzován vliv uhlíkových nanočástic na strukturu výsledných C/P resp. C/C kompozit.

V průběhu přípravy vzorků byly sledovány zejména změny ve struktuře kompozitů uhlík/plast (C/P) a uhlík/uhlík. U vzorků C/P byly sledovány i změny mechanických vlastností. Vzorky C/C kompozit se nám vzhledem k problémům s karbonizací bohužel nepodařilo vyrobit v dostatečné velikosti pro vybrané mechanické zkoušky.

Při analýze struktury C/C kompozit bylo zjištěno, že po karbonizaci vzorků při 1000 °C vyrostly okolo nanočástic uhlíku výrazné krystalické vrstvy.

U kompozitů s vyšším obsahem uhlíkových nanočástic v matrici došlo k výraznému snížení pórovitosti, navíc už u zelených kompozitů se stejným obsahem částic, bylo možné sledovat významné zvýšení houževnatosti, což indikuje lepší síťování fenolické pryskyřice vlivem grafitových částic.

Přesto považuji výsledky experimentu za dílčí, neboť potvrzení našich závěrů vyžaduje přípravu většího množství vzorků a rozsáhlejší experimentální měření, která nebyla vzhledem k časové náročnosti provedena. Pro další podrobnější studium této problematiky a zároveň dosažení lepších výsledků navrhuji několik postupů.

Proces vytvrzování by měl být proveden při vyšších lisovacích tlacích, abychom zamezili delaminaci kompozitních vrstev. Pro přesné nastavení stupně lisování by měl být použit vyhřívaný lis.

Abychom mohli optimalizovat množství uhlíkových nanočástic přidávaných do pryskyřice a dosáhnout tak maximálního stupně densifikace fenolické pryskyřice, bylo by vhodné se v další práci zabývat jednak sofistikovanějším měřením viskozity impregnační suspenze, jednak analýzou vlivu nanočástic na zesítní fenolické pryskyřice.

K objektivnímu vyhodnocení pórovitosti (orientace dutin a trhlin) pomocí systému obrazové analýzy je potřeba dále připravit rozsáhlé množství kvalitních mikrofotografií kompozitní struktury. To vyžaduje přípravu broušených a leštěných řezů kompozitních vzorků, aby se minimalizovalo zkreslení způsobené vytrháváním vypálené struktury řezacím elementem.

Přesto se na základě získaných výsledků domnívám, že navržený a vyzkoušený postup densifikace C/C kompozitů má velký potenciál i pro průmyslovou výrobu těchto materiálů, zejména pro cenovou dostupnost výchozí suroviny (recyklovaná uhlíková vlákna), dále pro relativně malou náročnost přípravy nanočástic s dobře kontrolovatelnou velikostí. Navíc průmyslové využití těchto materiálů může přispět k dalšímu rozvoji výzkumu v oblasti recyklace uhlíkových kompozitů s polymerní maticí.

14 Seznam obrázků

- Obr. 1 Příklad značení materiálu
- Obr. 2 Snímek řezu uhlíkového kabelu z laserového konfokálního mikroskopu při 5x zvětšení – ukázka dutin
- Obr. 3 Defekty C/C kompozitu
- Obr. 4 Snímek řezu uhlíkového kabelu z laserového konfokálního mikroskopu při 50x zvětšení – ukázka trhlin
- Obr. 5 Schéma modifikací uhlíku
- Obr. 6 Kovalentní vazby a struktura diamantu
- Obr. 7 Strukturální uspořádání skelného uhlíku
- Obr. 8 Uspořádání vrstev v hexagonální mřížce (α atomy – sousedící atomy se vyskytují nad i pod sebou v přilehlých rovinách, β atomy – sousedící atomy se nevyskytují se v přilehlých rovinách)
- Obr. 9 Struktura turbostratického uhlíku
- Obr. 10 Fulleren C_{60}
- Obr. 11 Postupné uspořádání rovin s rostoucí teplotou
- Obr. 12 Typy výroby uhlíkových vláken (a) z PAN prekurzoru, b) ze smol, c) z viskózních vláken)
- Obr. 13 Model uspořádanosti grafenových rovin (v prvním sloupci jsou průřezy typické pro vlákna na bázi PAN, ve druhém a třetím potom vlákna z mezifázových smol)
- Obr. 14 Různé tvary průřezů uhlíkových vláken (zleva: piškotový, kruhový, Toraylon, Thornel 50)
- Obr. 15 Další tvary průřezů uhlíkových vláken (zleva: obdélník, X-profil, dutá vlákna)
- Obr. 16 Uhlíkové vlákno Tescan (10 000x zvětšení vlevo, 2 500x vpravo)
- Obr. 17 Řez uhlíkovým kabelem (brus) – na obrázku z konfokálního mikroskopu uhlíková vlákna při 100x zvětšení
- Obr. 18 Schematické znázornění mikrostruktury a) uhlíkové matrice vyrobené CVI metodou, b) opakovanými cykly impregnace kapalným prekurzorem a karbonizací
- Obr. 19 Srovnání a znázornění principu výroby C/C kompozitu z tekutého a plynného prekurzoru

- Obr. 20 Znázornění struktury novolaku
- Obr. 21 Stupňovitá polykondenzace fenolu s přebytkem formaldehydu
- Obr. 22 Aparatura pro syntézu fenolického rezolu
- Obr. 23 Komparace směsi na začátku a na konci syntézy
- Obr. 24 Uhlíková tkanina Havel composites
- Obr. 25 Mlecí nádoba Sinterkorund
- Obr. 26 Snímek z rastrovacího mikroskopu aglomerátů z rozemletých uhlíkových vláken Torayca T 800 HB
- Obr. 27 Ptryskyřice s různými obsahy uhlíku
- Obr. 28 Forma k lisování kompozitu (1 – zelený kompozit; síla F odpovídá hmotnosti (zátěži) části formy 2)
- Obr. 29 Přístroj LabTest® CHK 50J – Charpyho rázové kladivo, vpravo detail kladiva
- Obr. 30 Schéma laserového konfokálního mikroskopu [14]
- Obr. 31 Kompozit obsahující 2 % uhlíkových částic, zelený (nahore) a karbonizovaný (dole), (OLS 3000 – Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)
- Obr. 32 Sestava pro makroskopické pozorování
- Obr. 33 Struktura kompozitu neobsahující částice s výztuží ve směru osnovy (vlevo 179x zvětšení) a útku (vpravo 180x zvětšení)
- Obr. 34 Struktura kompozitu obsahující 0,5 % částic s výztuží ve směru osnovy (vlevo 201x zvětšení) a útku (vpravo 200x zvětšení)
- Obr. 35 Struktura kompozitu obsahující 1 % částic s výztuží ve směru osnovy (vlevo 199x zvětšení) a útku (vpravo 200x zvětšení)
- Obr. 36 Struktura kompozitu obsahující 2 % částic s výztuží ve směru útku při 200x zvětšení
- Obr. 37 Mikrostruktura kompozitu po karbonizaci (OLS 3000 – Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)
- Obr. 38 Matrice neobsahující částice uhlíku (*MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0*)
- Obr. 39 Matrice obsahující 0,5 % částic (*MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0*)
- Obr. 40 Matrice obsahující 1 % částic (*MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0*)
- Obr. 41 Matrice s obsahem 2 % částic (*MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0*)
- Obr. 42 Řezy zeleným kompozitem – od shora s 0 %, 0,5 %, 1 % a 2 % částic
- Obr. 43 Řezy karbonizovaným kompozitem – od shora s 0 %, 0,5 %, 1 % a 2 % částic

15 Seznam tabulek

Tab. 1 Typické hodnoty vlastností výrobků ®SIGRABOND

Tab. 2 Mechanické parametry uhlíkových vláken

Tab. 3 Plyny používané k výrobě C/C kompozit metodami CVD/CVI

Tab. 4 Organické kapaliny vhodné k impregnaci

Tab. 5 Seznam chemikálií

Tab. 6 Přístroje a chemické nádoby

Tab. 7 Seznam pomůcek pro mletí vláken

Tab. 8 Technická dokumentace pyrolyzační pece Svoboda

Tab. 9 Výsledky zkoušky pevnosti v rázu zelených kompozit – výztuž ve směru osnovy

Tab. 10 Výsledky zkoušky pevnosti v rázu zelených kompozit – výztuž ve směru útku

16 Seznam grafů

Graf 1 Vlastnosti versus cena zesíťovaných pryskyřic

Graf 2 Průběh tepelného zpracování kompozitu

Graf 3 Zhodnocení rázové zkoušky – spotřebovaná energie E_C a rázová houževnatost materiálu a_{CN}

17 Seznam literatury

- [1] Blažek, J., Fabini, J.: *Chemie*, Praha 1999 ISBN 80-7235-104-4.
- [2] Vozková, P.: *Analýza strukturních defektů v tkaninových kompozitech C/C s atlasovou vazbou (diplomová práce)*, TU Liberec 2003.
- [3] Legendre, A.: *Uhlíkové materiály: Od černé keramiky k uhlíkovým vláknům*, Praha 2001, ISBN 80-86073-82-3.
- [4] Grégr, J.: *Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken*, TU Liberec [on-line]. 2. 12. 2004 [cit. 6. 11. 2012]. Dostupné na centrum.tul.cz/centrum/centrum/3Aplikace/3.1_zaverecne_zpravy/%5B3.1.09%5D.pdf.
- [5] Prášek, J.: *Uhlíkové nanočástice: Grafen, nanotrubice, fullereny*, NANOTEAM CZ VUT Brno 2011 [on-line] [cit. 6. 11. 2012]. Dostupné na www.umel.feec.vutbr.cz/nanoteam/data/soubory/CTN,%20grafen,%20fullerenCNTs+grafen+fullereny.pdf.
- [6] Neckář, B.: *Struktura a vlastnosti textilií (přednášky)*, TU Liberec 2009.
- [7] Benson, W.: *Naked Science: Super Diamonds*, MMIX – Pioneer Film & Television Productions Limited and Alan Handel Productions (NS6) Inc., National Geographic, 2012.
- [8] Kořínek, Z.: *Vlákna pro kompozity (skriptum)*, [on-line]. 2. 3. 2010 [cit. 20. 11. 2012]. Dostupné na www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf.
- [9] Žaloudková, M.: *Sledování pórovitosti C/C kompozitů v procesu přípravy obrazovou analýzou v korelaci s jejich mechanickými vlastnostmi (autoreferát disertační práce)*, TU Liberec 2006 [on-line]. 30. 8. 2006 [cit. 20. 11. 2012]. Dostupné na www.ft.tul.cz/bulletin/statni_doktorske_zkousky_a_obhajoby/zaloudkova/teze.pdf.
- [10] Militký, J., Maršálková, M.: *Vlastnosti vláken (návodů na cvičení)*, TU Liberec 2003 [on-line]. 1. 10. 2004 [cit. 20. 11. 2012]. Dostupné na www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-navody.pdf.
- [11] Fitzer, E., Manocha, L. M.: *Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, ISBN 3-540-62933-5.

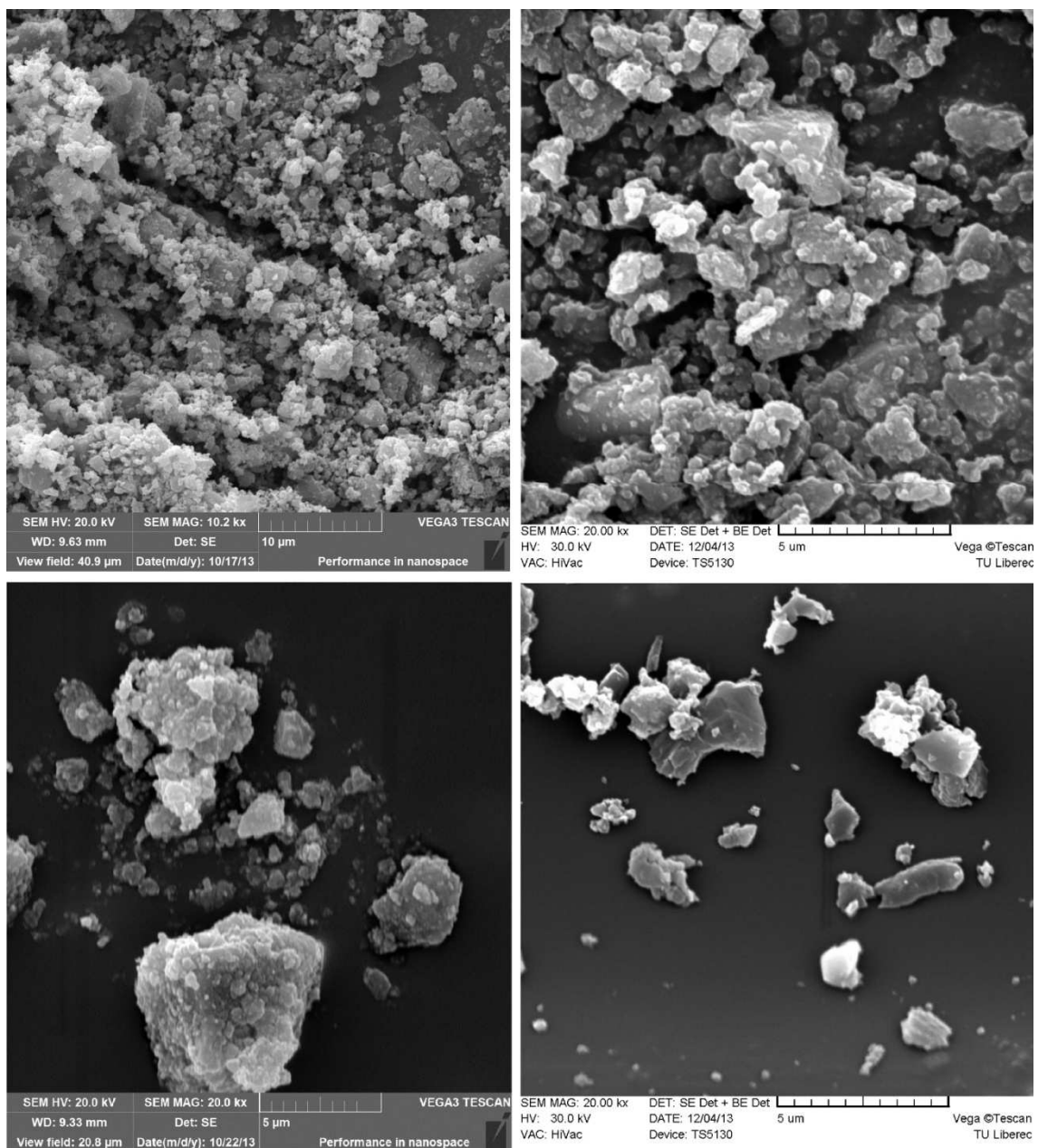
- [12] Seják, P.: *Geometrické modely struktury textilního kompozitu se zaměřením na studium vlivu struktury na výsledné vlastnosti (disertační práce)*, TU Liberec 2008.
- [13] Fitzer, E., Heine, M.: *Carbon Fibre Manufacture and Surface Treatment*, Elsevier, 1988, Ed. A.R. Bunsell, ISBN 0-444-42801-1.
- [14] Manocha, L., M.: *High performance carbon-carbon composites*, Department of Materials Science, Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar, 2003, India [on-line]. 26. 4. 2003 [cit. 22. 11. 2012]. Dostupné na <http://www.ias.ac.in/sadhana/Pdf2003Apr/Pe1069.pdf>.
- [15] Savage, G.: *Carbon – Carbon Composites*, Chapman & Hall, 1993, ISBN 008 0437133.
- [16] Tomková, B.: *Využití predikce vlastností kompozitů s textilní výztuží pro optimalizaci výrobního procesu*, Request 2006 [on-line]. 26. 2. 2007 [cit. 29. 11. 2012]. Dostupné na <http://www.statspol.cz/request/request2006/sbornik/tomkova.pdf>.
- [17] Tomková, B.: *Predikce vlastností kompozitů s textilní výztuží (prezentace)*, Request 2006 [on-line]. 30. 1. 2007 [cit. 30. 11. 2012]. Dostupné na <http://www.statspol.cz/request/request2006/prezentace/tomkova.pdf>.
- [18] Forštová, Z.: *Recyklovaná uhlíková vlákna (diplomová práce)*, TU Liberec 2008.
- [19] Tomková, B.: *Kompozity s textilní výztuží (přednášky)*, TU Liberec 2011.
- [20] Morgan, P.: *Carbon fibers and 77he in composites*, Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2005, ISBN-10 0-8247-0983-9, ISBN-13 978-0-8247-0983-9.
- [21] Pierson, H.O.: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*, Park Ridge NJ: Noyes Publications, 1993, ISBN 0-8155-1339-9.
- [22] Greenwood, N.N., Earnshaw, A.: *Chemie prvků I.*, Informatorium, Praha 1993.
- [23] Pírk, S.: *Moderní mikroskopické metody (scriptum)*, Univerzita Pardubice 2003.
- [24] Grabmüllerová, J.: snímky uhlíkových vláken, dostupné na <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/?q=cs/uhlik>.
- [25] Klučáková, M.: *Efficiency of densification process in preparation of carbon-carbon composites*, Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, 2006.

- [26] Morrel, R.: *Matrix Materials*, National Physical Laboratory, Teddington, UK.
- [27] Kelly, E. A., Zweben, C.: *Comprehensive Composite Materials*, Volume 4, chapt. 4.01, Elsevier 2000.
- [28] Ko, T. H. a kol.: Modification of a Carbon/Carbon Composite with a Thermosetting Resin Precursor as a Matrix by the Addition of Carbon Black, [on-line]. 30. 9. 2005 [cit. 1. 10. 2013].
Dostupné na <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.23846/abstract>.
- [29] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*, VUT Brno, 2003, ISBN-80-214-2443-5.
- [30] Mleziva, J.: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*, 2. Přepřac. Vydání Praha, Sobotáles, 2000, ISBN-80-85920-72-7.
- [31] Kučera, M.: *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*, Brno, Vutium, 2003, ISBN-80-214-2127-4.
- [32] TWI LTD, Granta Park, Great Abington, Cambridge, CB21 6AL, United Kingdom, 2013 [on-line] 2. 7. 2013 [cit. 2. 7. 2013] dostupné na <http://www.twi.co.uk/technical-knowledge/faqs/process-faqs/faq-how-are-carbon-carbon-composites-processed/>.
- [33] TWI LTD, Granta Park, Great Abington, Cambridge, CB21 6AL, United Kingdom, 2013 [on-line]. 2. 7. 2013 [cit. 2. 7. 2013]. Dostupné na <http://www.twi.co.uk/technical-knowledge/faqs/process-faqs/faq-explain-the-polymer-precursor-route-used-to-manufacture-carbon-carbon-composites/>.
- [34] Wallace, P. D. Borden Chemical. *Thermosetting Resins*, [on-line]. 28. 9. 2013 [cit. 30. 9. 2013]. Dostupné na <http://www.inda.org/events/training/reading/SuggestedReadings/Thermosetting%20Resins.pdf>.
- [35] SGL, Carbon Group: *Carbon Fiber-Reinforced Carbon (propagační materiál)® SIGRABOND*, Germany, 2012.
- [36] Bansal, D., Pillay, S. Vaidya, S. Processing and characterization of nanographene platelets modified phenolic resin as a precursor to carbon/carbon composites - part I. *J. of Reinforced Plastics and Composites* [on-line]. 13.3.2013 [cit. 23.4.2013]. ISSN 1530-7964. Dostupné na <http://jrp.sagepub.com/content/32/9/585>.

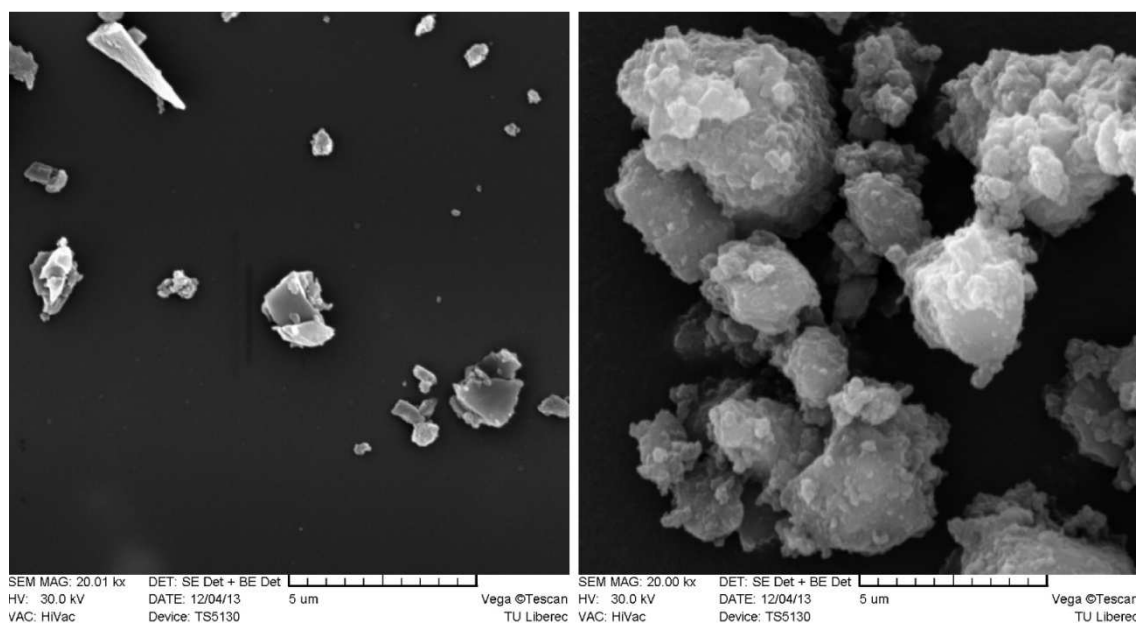
18 Seznam příloh

Příloha 1	Aglomeráty rozemletých částic uhlíku – <i>Vega[®] TESCAN</i>
Příloha 2	Zelený kompozit – <i>Olympus OLS 3000</i>
Příloha 3	Karbonizovaný kompozit – <i>Olympus OLS 3000</i>
Příloha 4	Lomy zeleného kompozitu – <i>Vega[®] TESCAN</i>
Příloha 5	Výsledky po rázové zkoušce – <i>Vega[®] TESCAN</i>
Příloha 6	Příčné řezy – zelený kompozit
Příloha 7	Příčné řezy – karbonizovaný kompozit

Příloha 1 Aglomeráty rozemletých částic uhlíku – Vega® Tescan



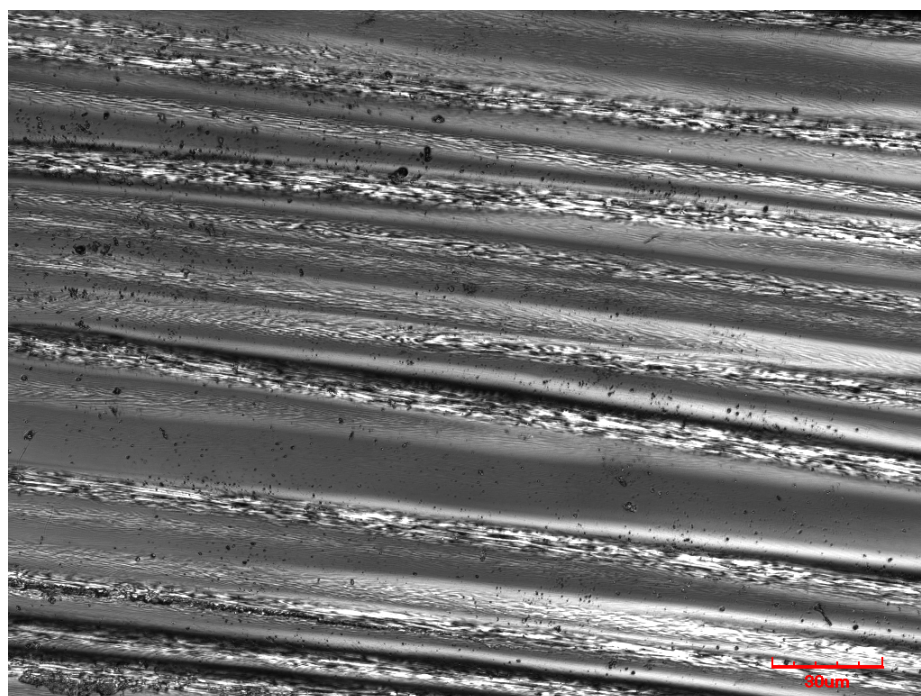
Obr. 1 Rozemleté částice z recyklovaných uhlíkových vláken Torayca T 800 HB
(rastrovací elektronový mikroskop)



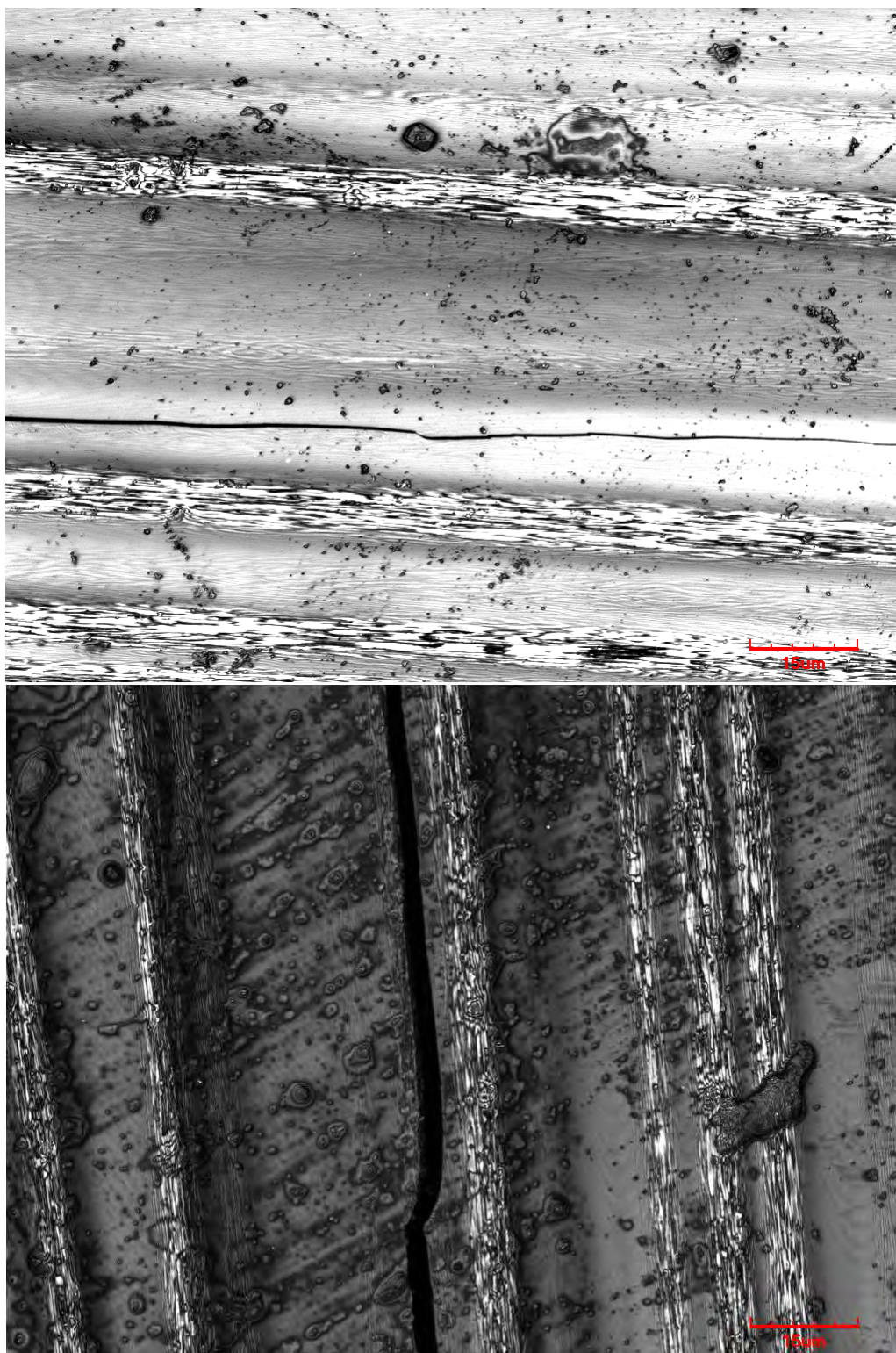
*Obr. 2 Rozemleté částice z recyklovaných uhlíkových vláken Torayca T 800 HB
(rastrovací elektronový mikroskop)*

Příloha 2 Zelený kompozit – *Olympus OLS 3000*

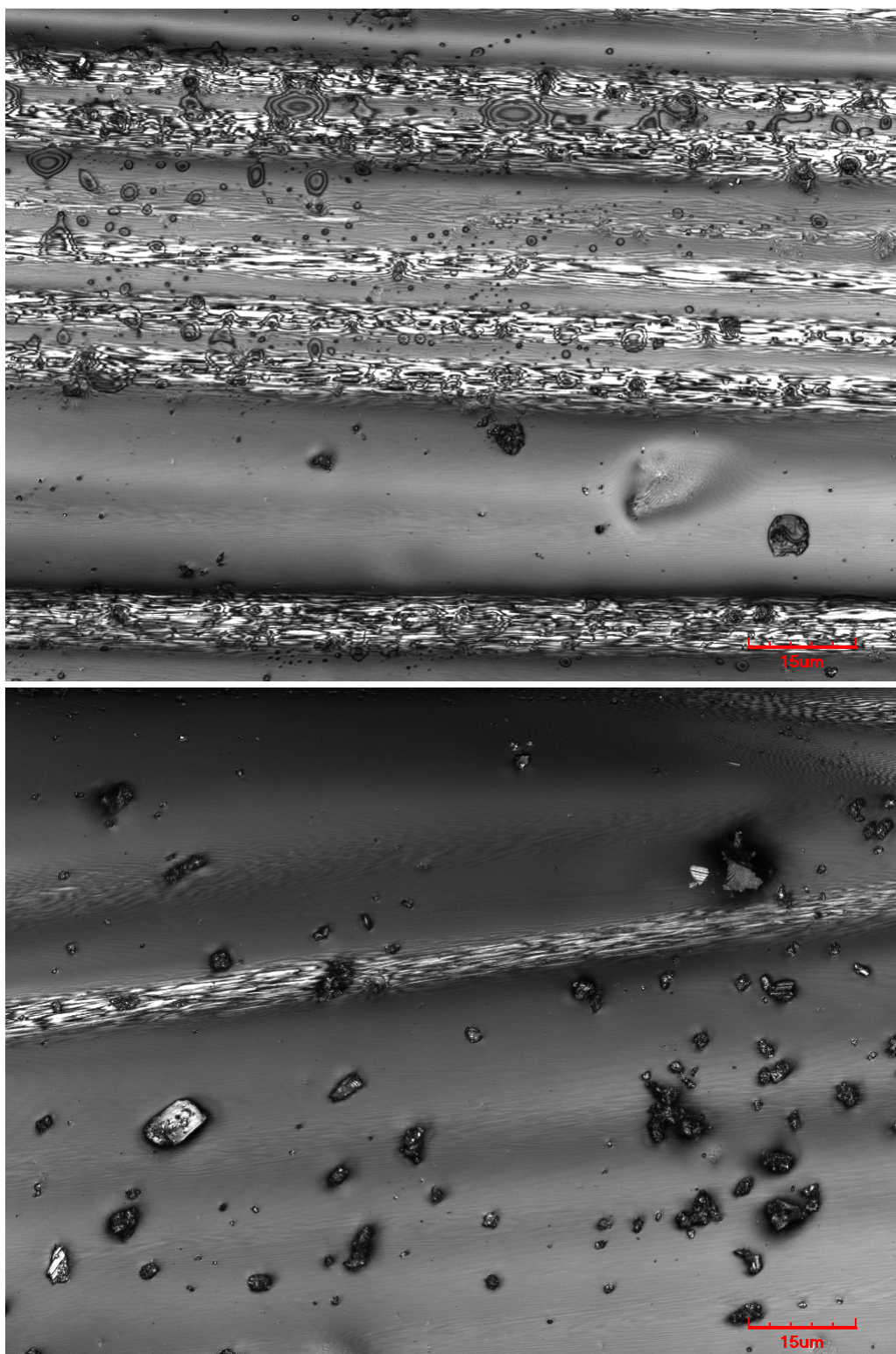
Obr. 3 Snímek multifilových vláken z uhlíkové tkaniny Havel composites
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)



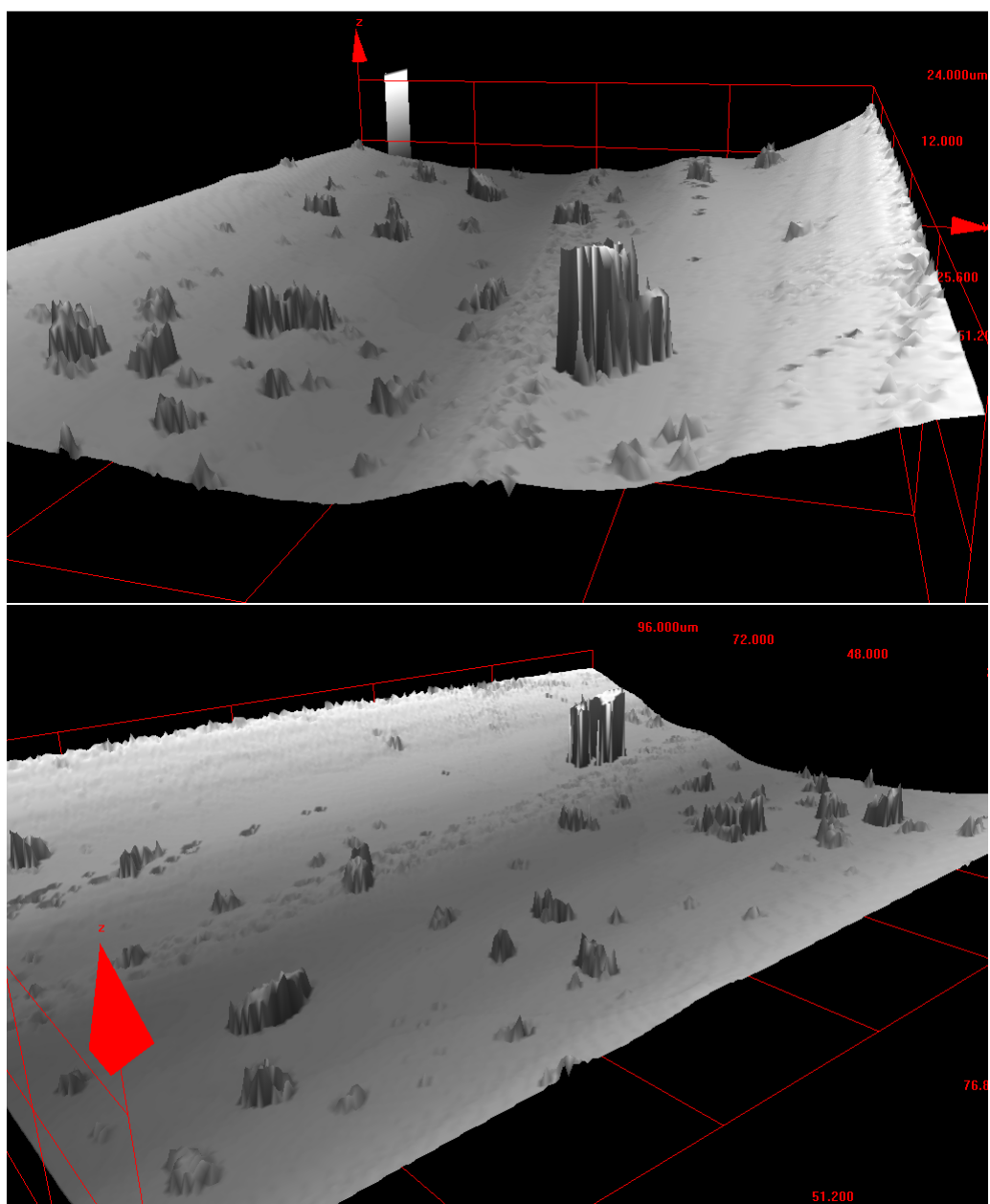
Obr. 4 Matrice neobsahující částice uhlíku
(MPlanFI; Japan; 50x/0,80 BD; ∞/0)



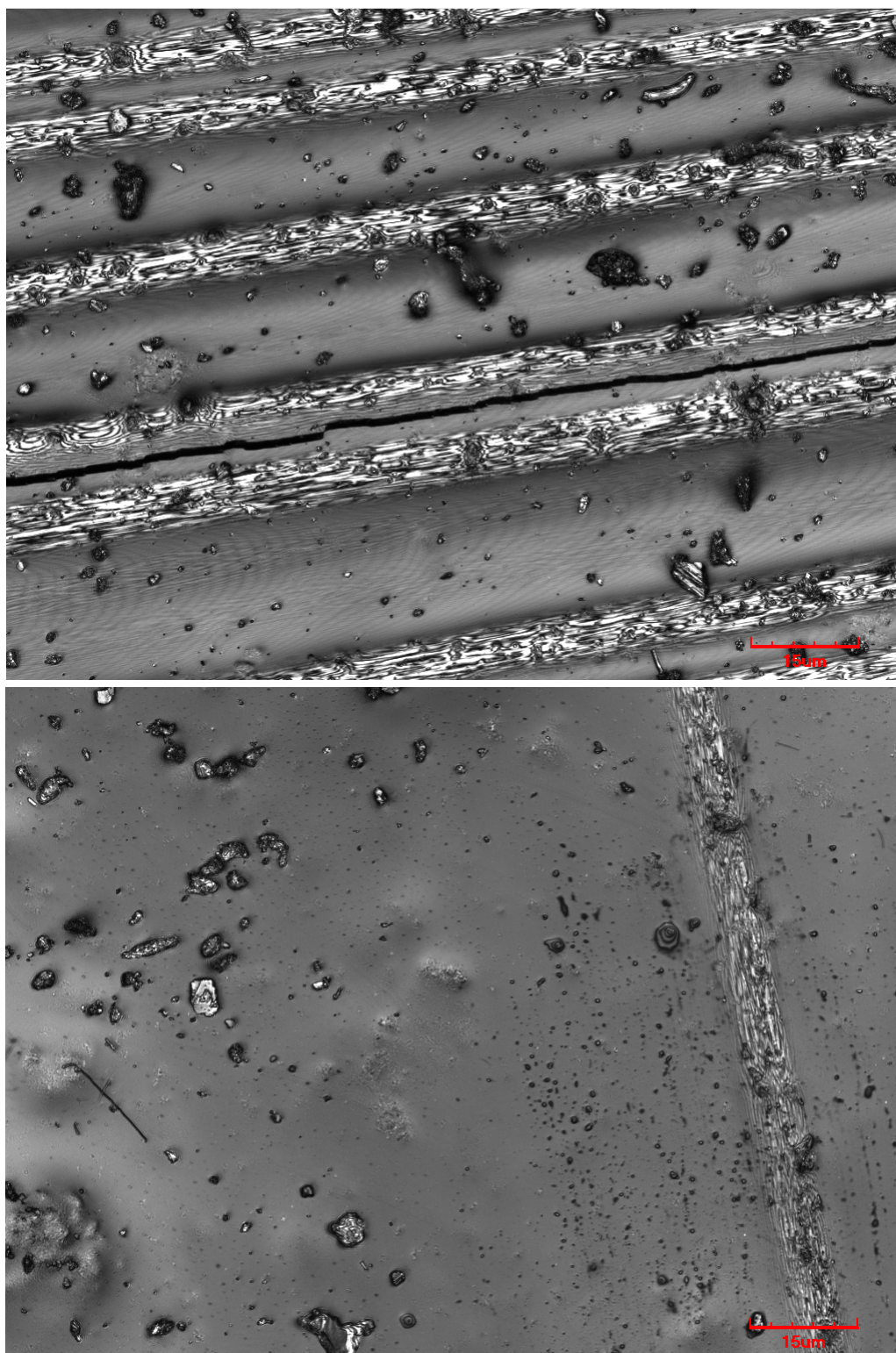
*Obr. 5 Matrice neobsahující částice uhlíku
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*



*Obr. 5 Matrice s obsahem 0,5 % částic uhlíku
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*



Obr. 7 3D model (obálka plochy) spodního snímku obrázku 5



*Obr. 5 Matrice s obsahem 1 % částic uhlíku
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*



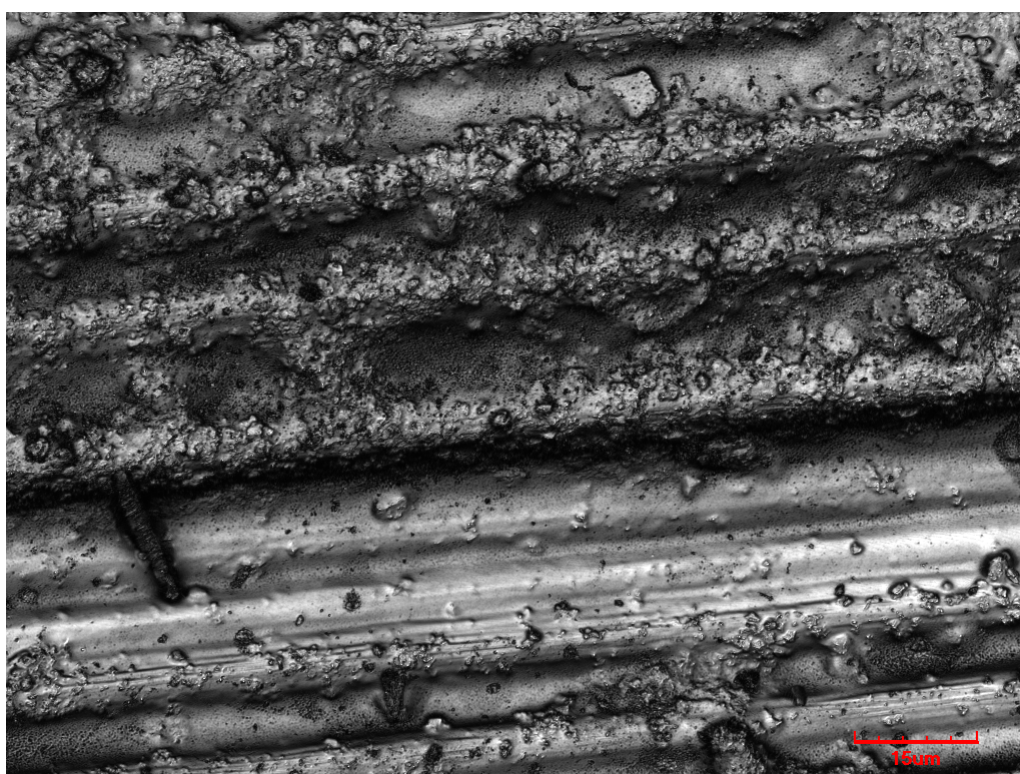
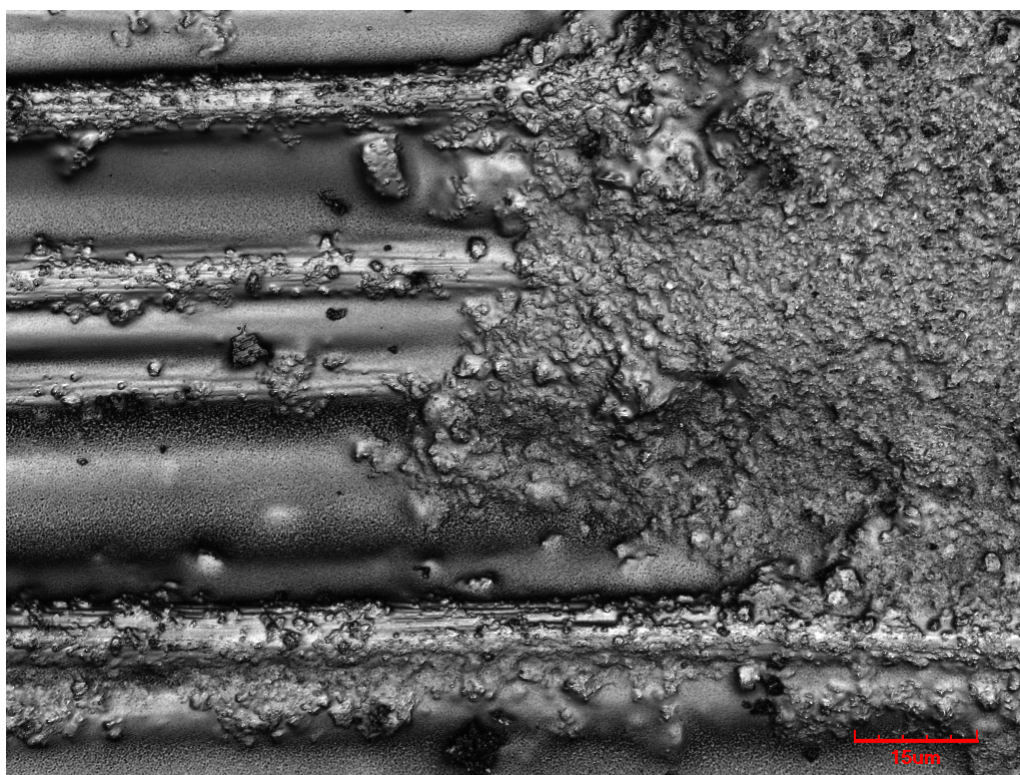
*Obr. 6 Matrice s obsahem 2 % částic uhlíku
(MPlanFI; Japan; 50x/0,80 BD; ∞/0)*

Příloha 3 Karbonizovaný kompozit – *Olympus OLS 3000*

Obr. 7 Matrice s obsahem 0,5 % částic uhlíku po pyrolýze v dusíku na KNT
(*Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0*)



*Obr. 8 Matrice s obsahem 1 % částic uhlíku po pyrolýze v dusíku na KNT
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*

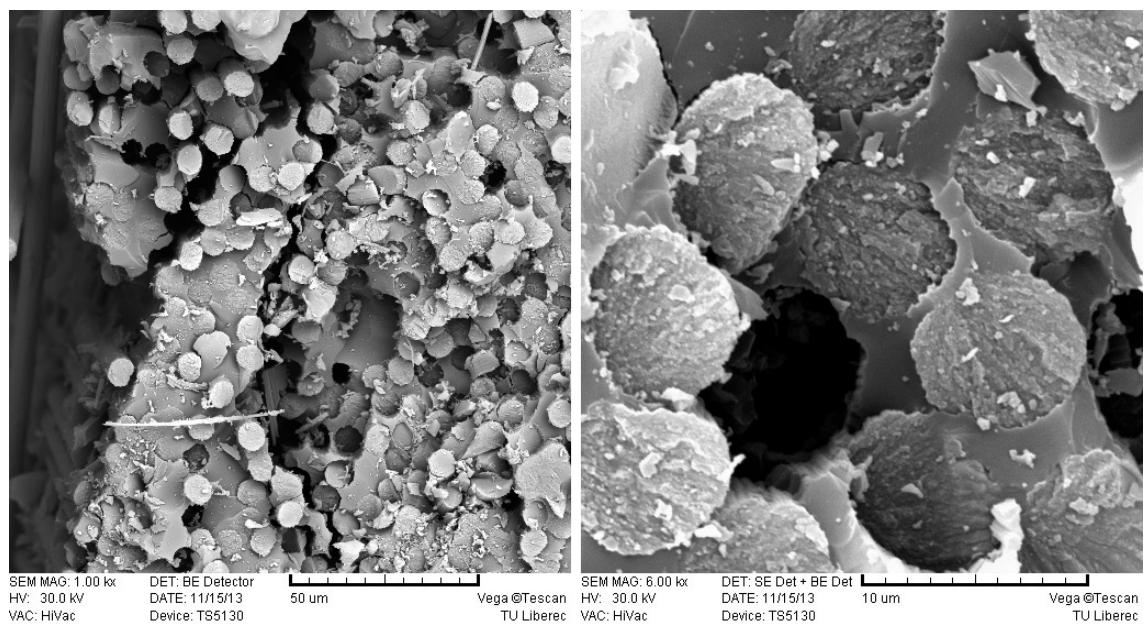


*Obr. 9 Matrice s obsahem 2 % částic uhlíku po pyrolýze v dusíku na KNT
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; ∞/0)*



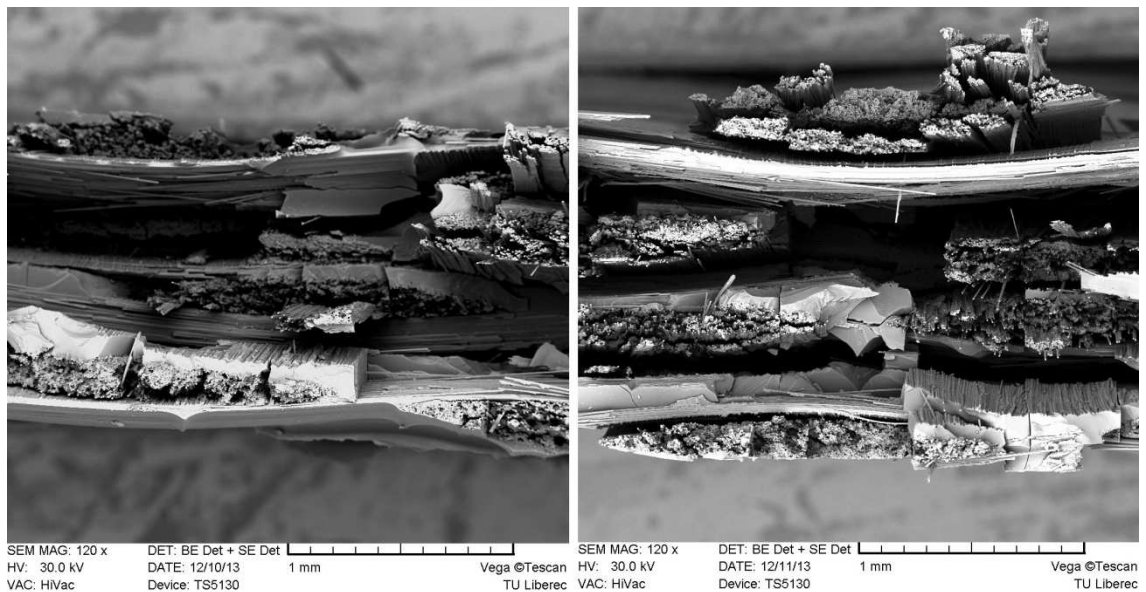
Obr. 10 Vyhořelá matrice s obsahem 2 % částic po pyrolýze v peci na KMI
(Olympus LEXT; MPLANAPO 408; 100x/0,95; $\infty/0$)

Příloha 4 Lomy zeleného kompozitu – Vega® TESCAN

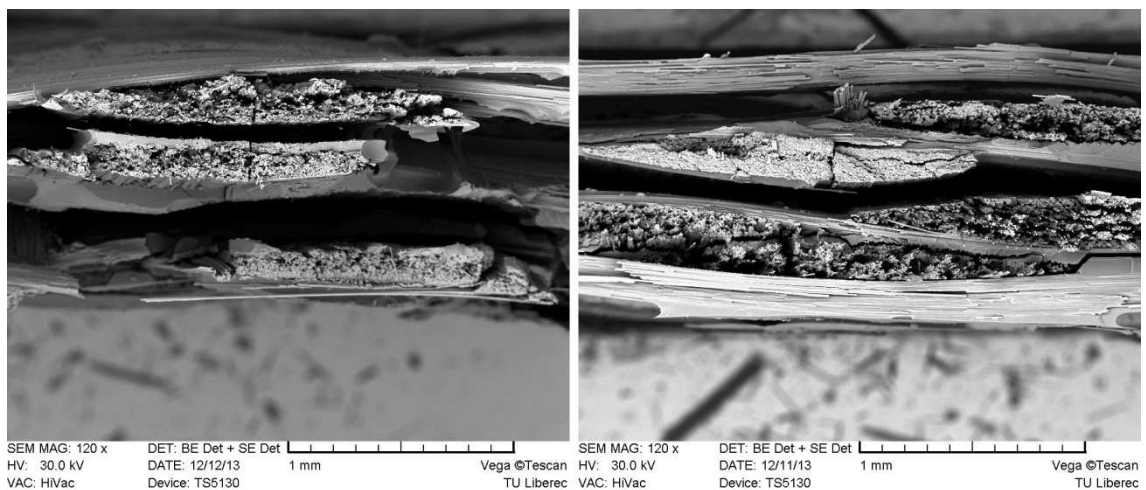


Obr. 11 Detailní pohled na lom s obsahem 2 % částic

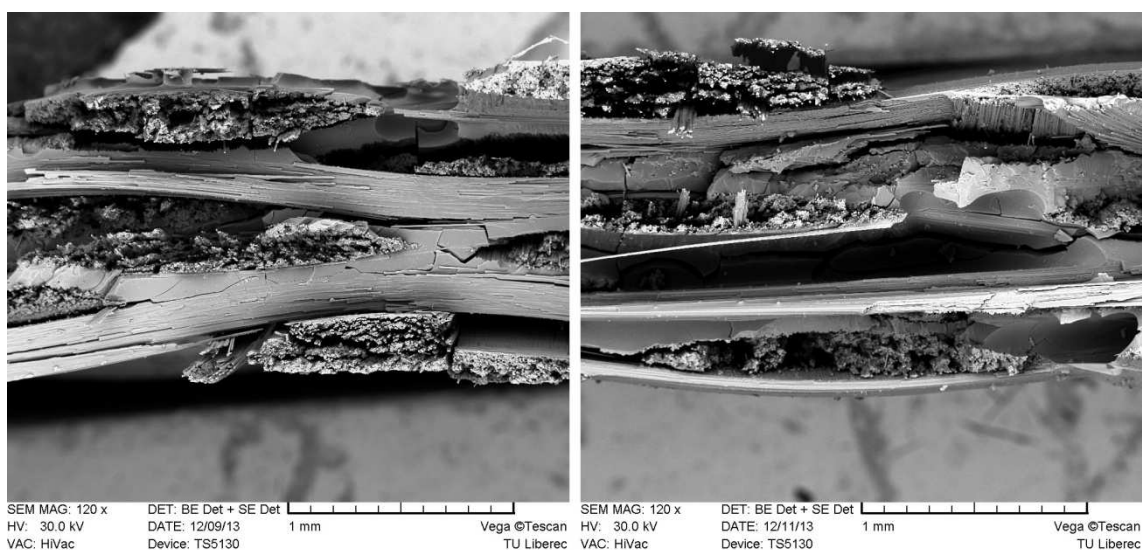
Příloha 5 Výsledky po rázové zkoušce – Vega® TESCANA



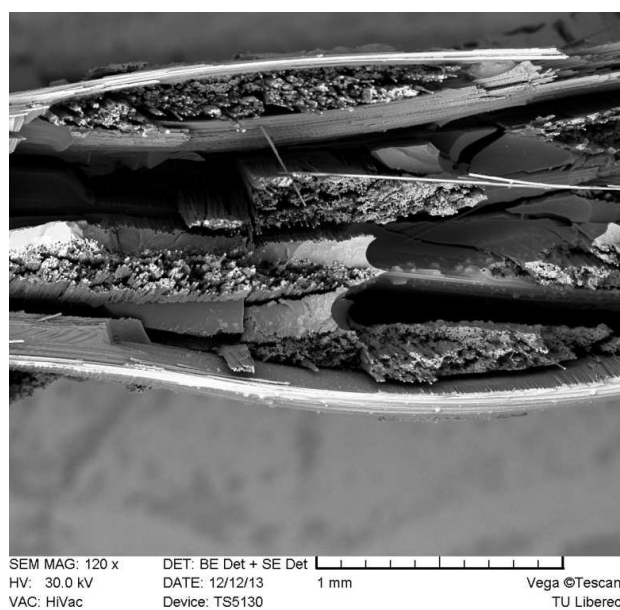
*Obr. 12 Struktura kompozitu neobsahující částice
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 120x zvětšení) a útku (vpravo 120x zvětšení)*



*Obr. 13 Struktura kompozitu s obsahem 0,5 % částic
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 120x zvětšení) a útku (vpravo 120x zvětšení)*

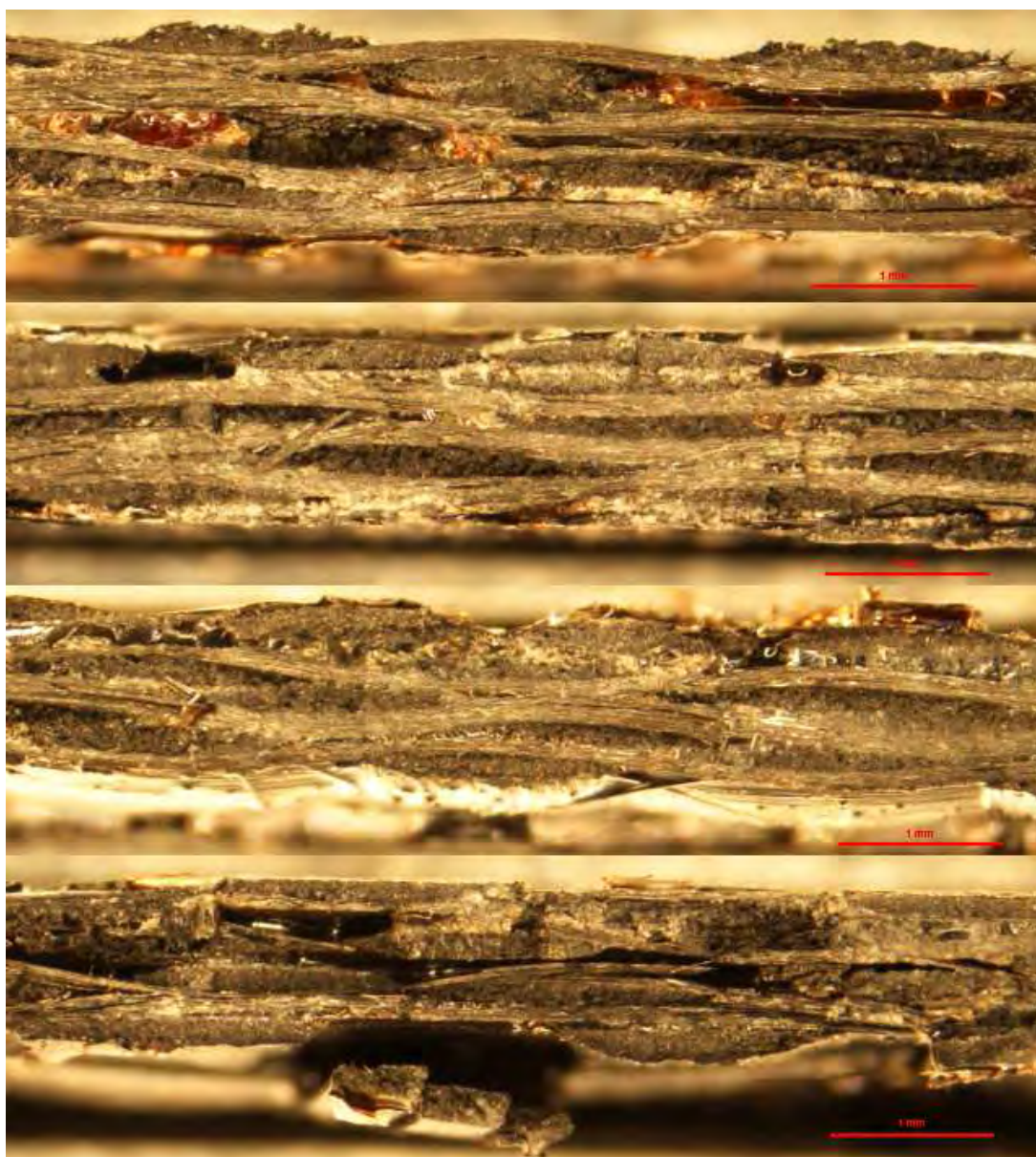


*Obr. 14 Struktura kompozitu s obsahem 1 % částic
s výztuží ve směru osnovy (vlevo 120x zvětšení) a útku (vpravo 120x zvětšení)*



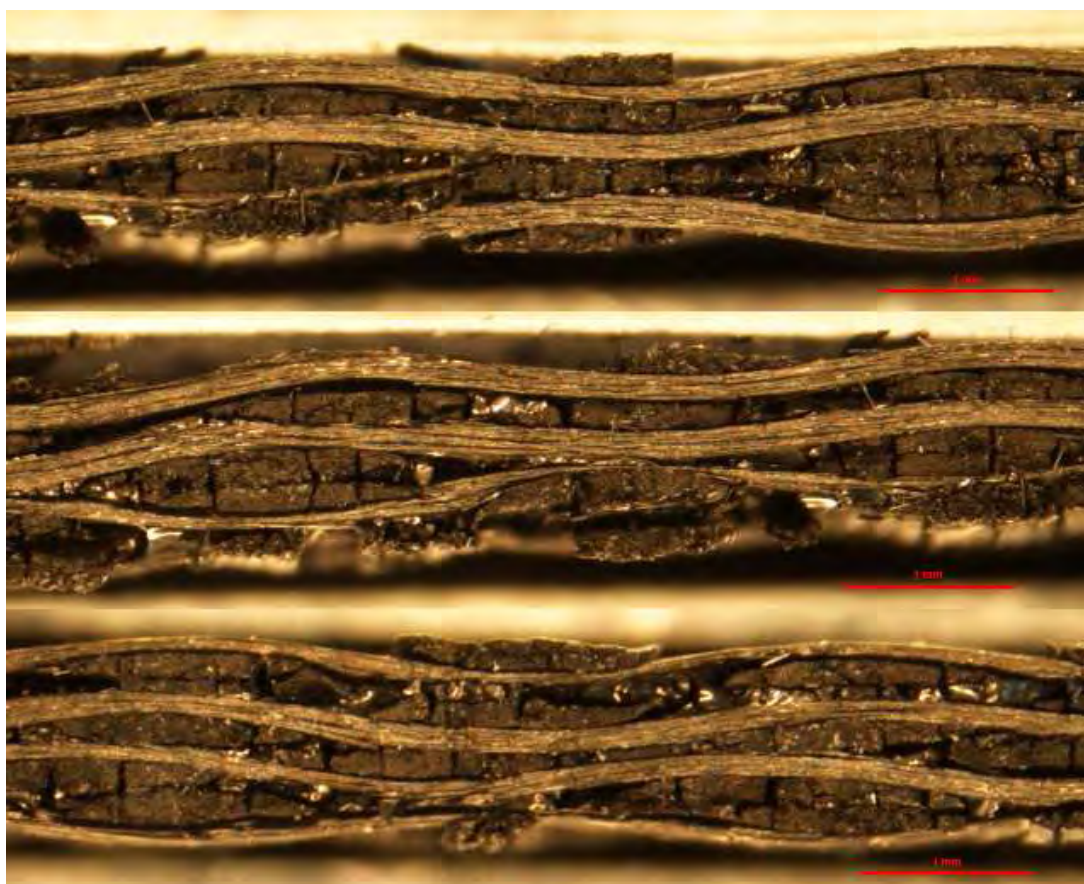
*Obr. 15 Struktura kompozitu obsahující 2 % částic
s výztuží ve směru útku při 120x zvětšení*

Příloha 6 Příčné řezy – zelený kompozit



Obr. 16 Příčný řez stabilizovaným kompozitem – od shora s 0 %, 0,5 %, 1 % a 2 % částic

Příloha 7 Příčné řezy – karbonizovaný kompozit



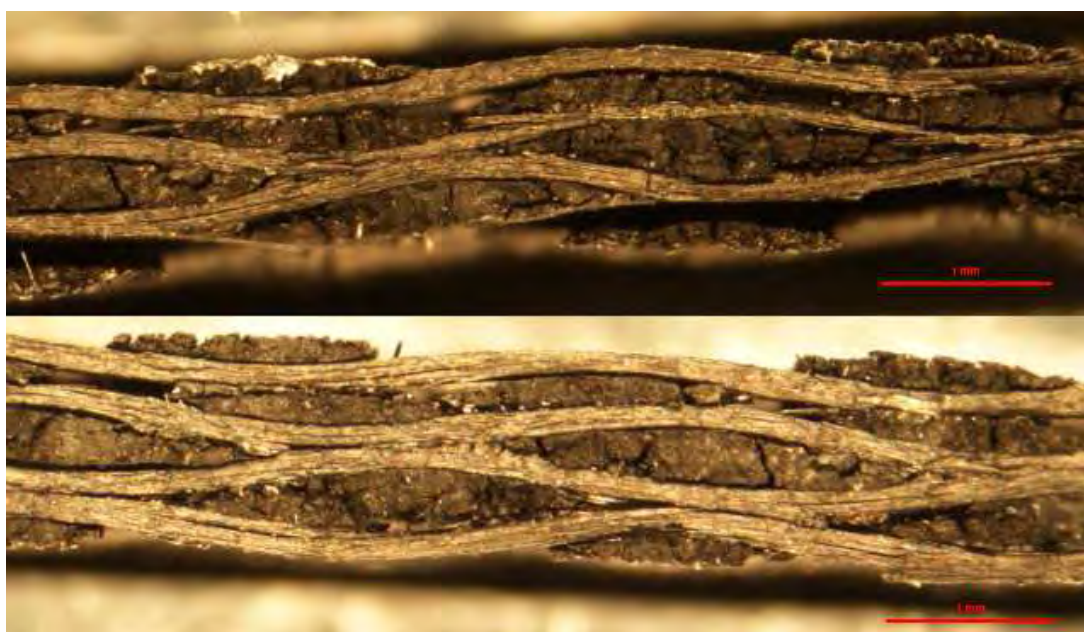
Obr. 17 Příčný řez karbonizovaným kompozitem – bez obsahu částic



Obr. 18 Příčný řez karbonizovaným kompozitem – s obsahem 0,5 % částic



Obr. 19 Příčný řez karbonizovaným kompozitem – s obsahem 1 % částic



Obr. 20 Příčný řez karbonizovaným kompozitem – s obsahem 2 % částic